

Mössbauerstreuung an flüssigem
Glyzerin zur Ermittlung des
dynamischen Strukturfaktors -
Separation und Bestimmung von
vibratorischen und diffusiven
Bewegungsformen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Manfred Soltwisch
aus Rheda

1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Mössbauerstreuung an flüssigem
Glyzerin zur Ermittlung des
dynamischen Strukturfaktors -
Separation und Bestimmung von
vibratorischen und diffusiven
Bewegungsformen**

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Manfred Soltwisch
aus Rheda



1. Gutachter: Prof. Dr. D. Quitmann

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Stenschke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 6.7.76

Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt die Ergebnisse und Diskussion von Streumessungen an flüssigem Glycerin vor. Unter Verwendung von Mößbauer-Kern- γ -Strahlung wurden quasielastische und inelastische Intensitäten als Funktion des Streuwinkels und der Temperatur bestimmt. Gleichzeitig wurde die energetische Verbreiterung der quasielastischen Anteile ermittelt.

Aus dem Verhältnis von quasielastischer zu inelastischer Intensität wurden mittlere Schwankungsquadrate $\langle x^2 \rangle$ bestimmt, die durch vibratorische Moden der Glycerinmoleküle verursacht sind. Aus der Winkelabhängigkeit dieses Verhältnisses bei fester Temperatur ergab sich, daß die Moleküle wie unabhängige Einsteinoszillatoren vibrieren, daß also keine korrelierte Vibration benachbarter Moleküle existiert. Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses ergab sich ein sehr anharmonischer Verlauf des Schwankungsquadrats, woraus auf eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der effektiven molekularen Bindungskräfte geschlossen wurde.

Die energetischen Verbreiterungen des quasielastischen Anteils konnten mit einem Sprungdiffusionsmodell, das translatorische und rotatorische Bewegungen der Moleküle erfaßt, befriedigend beschrieben werden. Aus der Winkelabhängigkeit der Verbreiterungen bei fester Temperatur wurden für beide Bewegungsformen eine gemeinsame mittlere Sprungzeit, eine translatorische Sprunglänge und ein rotatorischer Sprungwinkel bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verbreiterungen erlaubte die Angabe einer Aktivierungsenergie für beide diffusive Moden gemeinsam.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Formulierung der Streufunktionen $\sigma(k,t)$ und $S(k,\omega)$ im Fall kohärenter Streuung	4
2.1.	Die grundlegende Struktur von $\sigma(k,t)$ und die wesentlichen Modellannahmen	8
2.2.	Die Rotationskorrelationsfunktion	15
2.3.	Die Translationskorrelationsfunktion	28
2.4.	Die Distinct-Korrelationsfunktion $F_d(k,0)$	32
2.5.	Die Streufunktion $S(k,\omega)$	35
2.6.	Vibrationen, Librationen	40
3.	Experimentelle Anordnung und Durchführung der Messungen	43
3.1.	System Quelle-Absorber	45
3.2.	Proben und Probenhalterungen	57
3.3.	Streugeometrie	62
3.4.	Der elektronische Kreis	72
4.	Auswertung der experimentellen Daten	74
4.1.	Parametrisierung der quasielastischen und der inelastischen Streuung	74
4.2.	Quasielastischer und inelastischer Intensitätsverlauf	76
4.3.	Linienbreitenanalyse	82

5.	Vergleich mit anderen Experimenten	95
5.1.	k-abhängige Meßmethoden, Mößbauer und Neutronenstreuung	97
5.1.a.	Mößbauerstreuung	97
5.1.b.	Neutronenstreuung	97
5.2.	Andere Meßmethoden und deren Ergebnisse	101
5.2.a.	Methodik der NMR und NQR	101
5.2.b.	Dielektrische Relaxation	104
5.2.c.	Depolarisierte Ramanstreuung	105
5.3.	Vergleich der Ergebnisse der Meßmethoden aus 5.2. untereinander und mit denen der vorliegenden Arbeit	107
5.3.a.	Das Material	107
5.3.b.	Intra- und Interrate in der NMR	109
5.3.c.	Ergebnisse bezüglich der rotatorischen Bewegung	112
5.3.d.	Ergebnisse bezüglich der translatorischen Bewegung	120
6.	Literaturverzeichnis	124

ABBILDUNGEN

1. Skizze der experimentellen Anordnung zur Bestimmung quasielastischer Verbreiterungen gestreuter Mößbauer- Kern- γ -Strahlung	44
2. Absorptionsprofil des $(\text{NH}_4)_3\text{-Li}_3\text{-(FeF}_6\text{)}$ -Absorbers	47
3. Absorptionsprofil des Edeltstahlabsorbers	48
4. Streukammerskizze	60
5. Prinzipanordnung von Quelle, Detektor, Kollimatoren und Probenvolumen	65
6. Berechnete geometrische Verbreiterungen durch die Streuapparat bei Flüssigkeitsstreuung	65
7. Darstellung des dreidimensionalen beleuchteten rezi- proken Volumens im Falle der Einkristallstreuung am (200)-Reflex von LiF	68
8. <u>Glyzerinstreuung</u> - Totale und inelastische Intensität als Funktion des Streuwinkels bei -16.5°C	77
9. <u>Glyzerinstreuung</u> - Verhältnis von quasielastischer zu totaler Intensität als Funktion des Streuwinkels bei -16.5°C	78
10. <u>Glyzerinstreuung</u> - Verhältnis von quasielastischer zu totaler Intensität als Funktion der Temperatur bei zwei festen Streuwinkeln, Verlauf des vibratorischen Schwankungsquadrats $\langle x^2 \rangle$ mit der Temperatur	80
11. <u>Glyzerinstreuung</u> - Quasielastische Verbreiterungen als Funktion des Streuwinkels bei -16.5°C	83

12.	Additive Darstellung der totalen Streuintensität wie sie sich aufbaut aus den einzelnen l-Termen im Rahmen des Sears-Modells	84
13.	Relative Darstellung der einzelnen l-Terme der Abb.12,95 die totale Intensität ist eins gesetzt	
13a.	Fehlerkegel der Diffusionsparameter	91
13b.	Theoretische quasielastische Verbreiterungen, die die besten Anpassungen ergaben	92
14.	<u>Glyzerinstreuung</u> - Quasielastische Verbreiterungen als Funktion der Temperatur bei zwei konstanten Streuwinkeln	94
15.	Vergleich von NMR-Relaxationsraten als Funktion der Frequenz bei einer festen Temperatur	110
16.	Vergleich der rotatorischen Korrelationszeiten als Funktion der Temperatur wie sie sich aus verschiedenen Meßmethoden ergaben	113
17.	Translatorische Diffusionskonstante aus verschie- denen Meßmethoden als Funktion der Temperatur	121
18.	Translatorische Korrelationszeiten aus NMR-Messungen	123

1. Einleitung

Aufgabe dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Mößbauer-Kern- γ -Streuung an flüssigen und festen Systemen, Aussagen über die mikroskopische räumliche Anordnung und das mikroskopische dynamische Verhalten zu gewinnen. Wechselwirkungsprozesse von Strahlungs- und Teilchenfeldern mit materiellen makroskopischen Systemen verändern den Zustand dieser Felder und den Zustand dieser Systeme. Unabhängig von der Art der Wechselwirkung gelten dabei der Energie- und Impulssatz. Es kann nur ein Energie- und Impulsaustausch zwischen System und Feld stattfinden, die Summen müssen vor und nach der Wechselwirkung gleich sein. Diese absoluten Randbedingungen versetzen den Experimentator in die Lage, aus der Zustandsänderung von Feld oder System auf Zustandsänderungen von System oder Feld zu schließen. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Materie betrachtet. Hier bleibt der Charakter des Feldes vor und nach der Wechselwirkung erhalten, es findet keine Absorption von Strahlung statt. Es gibt nur eine Umverteilung auf neue Impuls- und Energiezustände. Fouriertransformation dieser Umverteilungen liefert dann jeweils eine Beschreibung des Systems bezüglich seines Ortsverhaltens, d.h. wie ist die Ortskorrelation der verschiedenen Partikel des untersuchten Systems zu einer festen Zeit, und seines Zeitverhaltens, d.h. wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchen des Systems am Ort $\underline{r}=\underline{r}_t$ zur Zeit $t=\tau$ zu finden, falls es oder ein anderes Teilchen am Ort $\underline{r}=0$ zur Zeit $t=0$ war. Die Kenntnis von Energie- und Impulsverteilung erlaubt also prinzipiell eine Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion $G(\underline{r},t)$. $G(\underline{r},0)$ ist die Fouriertransformierte der Impulsverteilung allein. Die Zugänglichkeit dieser beiden Meßgrößen hängt vom Verhältnis der Eigenschaften des Strahlungsfeldes relativ zu den Eigenschaften des Systems ab. Der Impuls $\underline{k}$ des Strahlungsfeldes muß in der Größenordnung der reziproken Partikelabstände des Systems liegen. Die Impulsunschärfe muß dagegen

klein sein. Man erhält dann z.B. in der Impulsverteilung ein Maximum an der Stelle, wo Impulsübertrag und reziproker nächster Nachbarabstand übereinstimmen. Die totale Impulsverteilung gibt transformiert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle Nachbarn eines beliebig herausgegriffenen Aufteilchens. Das führt in Kristallen zur Bestimmung der periodischen Struktur und in der Flüssigkeit zur Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion.

Um die energetischen Zustände des Systems zu bestimmen, muß die Energieverteilung und der Energieschwerpunkt des Strahlungsfeldes genau bekannt sein. Dabei liegt hier das Gewicht auf der Kenntnis der Energieverteilung, denn der Energieschwerpunkt legt im wesentlichen nur den übertragbaren Impuls und die relative Energieauflösung fest.

Weiterhin müssen die Kopplungsparameter von Strahlungsfeld und System bekannt sein. Das erst läßt Aussagen darüber zu, welche Zustände des Systems an das Strahlungsfeld ankoppeln. D.h. es müssen die Streuquerschnitte pro Freiheitsgrad des Systems vorliegen.

Diese Energieverteilung des Systems fällt nun beim Streuprozess mit der Energieverteilung des Strahlungsfeldes. Diese totale Energieverteilung muß gemessen und wieder zerlegt werden in ihre unabhängigen Komponenten. In wie weit das möglich ist, ist zum Teil ein technisches Problem (Dispersionsbereich eines Analysators), ein Problem der Statistik (niedrige Zählraten, dadurch ungenaue Kurvenform) und als die wesentliche Begrenzung das Problem einer zu geringen oder zu hohen Energieschärfe von Analysator und Strahlungsfeld. Will man z.B. mit Hilfe der Mößbauerstreuung die Energien von Phononen in Festkörpern messen, so scheitert man wegen einer zu hohen Energieschärfe. Die Phononen haben eine Energie von annähernd 10^{-2} eV und eine Unschärfe von ähnlicher Größenordnung. Die Mößbauerstrahlung hat dagegen eine Energieauflösung von $\leq 10^{-7}$ eV. Kann man den Bereich von 10^{-2} eV auch überdecken, z.B. indem man eine Mößbauerquelle mit Schallgeschwindigkeit bewegt, so ist doch die Wahrchein-

lichkeit für resonante Absorption der gestreuten Strahlung in einem ruhenden Absorber maximal nur $10^{-7+2}=10^{-5}$; eine hoffnungslos kleine Zahl, wenn man noch die sehr geringen Zählraten von einigen hundert Photonen pro Minute in Betracht zieht. Will man andererseits die extrem langsame Diffusion in hochviskosen Systemen mit Hilfe der Neutronenstreuung messen, so scheitert man an der zu geringen Energieauflösung. Die Energien, die der Diffusion zuzuordnen sind, liegen hier in der Größenordnung von 10^{-7} eV. Die bei einigermaßen hohen Fluß noch zu erhaltenden Energieschärfen des Neutronenstrahls liegen bei 10^{-4} eV (das ist mit beträchtlichem Aufwand und sehr niedrigem Fluß auf 10^{-6} eV von Alefeld und Birr gesteigert worden, s. Abschnitt 5.1). Die Verbreiterung durch Diffusion beträgt dann nur ein Promille und ist nicht mehr nachweisbar.

Dieser letzte Punkt lieferte den Ansatz für die vorliegende Arbeit. In hochviskosen Systemen läßt sich mit Hilfe der Mößbauerstreuung das diffusive Verhalten bestimmen. Aufgabe war es, die verschiedenen diffusiven Moden eines komplexen Moleküls an Hand der quasielastischen Verbreiterungen der gestreuten Strahlung zu bestimmen. Glyzerin wurde deshalb gewählt, weil eine große Zahl von Untersuchungen an diesem System stattgefunden haben. In diesen Arbeiten traten deutlich Diskrepanzen in der Interpretation der Meßgrößen bezüglich des dynamischen Verhaltens der Glycerinmoleküle in der unterkühlten flüssigen Phase auf. Die Hauptschwierigkeit lag dabei in der Unterscheidung zwischen translatorischer und rotatorischer Diffusion und inwieweit die diffusiven Prozesse stetig oder sprunghaft ablaufen. In der vorliegenden Arbeit werden die Streuquerschnitte für die Ankopplungswahrscheinlichkeit von rotatorischer und translatorischer Diffusion im Rahmen des Sears-Modells berechnet und aus den quasielastischen Verbreiterungen die Diffusionskonstanten und Sprungweiten für jeden dieser Freiheitsgrade bestimmt. Die Ergebnisse werden mit Werten aus der Literatur verglichen und die Unterschiede und Gemeinsamkeiten diskutiert.

2. Formulierung der Streufunktionen $\sigma(k,t)$, $S(k,\omega)$ im Fall kohärenter Streuung

Ziel dieses Abschnitts 2. ist eine theoretische Formulierung der quasielastischen und inelastischen Streuung von γ -Strahlung an Glyzerin. Dabei werden dynamische Effekte, die Linienverbreiterungen verursachen, durch möglichst wenige Parameter erfaßt. Diese Parameter sind Sprungweiten $\langle r^2 \rangle$ und Sprungwinkel $\langle \epsilon^2 \rangle$ und Korrelationszeiten τ_T und τ_R für die Translation (T) und die Rotation (R) der Glycerinmoleküle in ihrer flüssigen Phase. Vibratorische Zustände werden integral durch ein mittleres Schwankungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ erfaßt. Räumliche Korrelation wird durch die Angabe eines mittleren Abstandes, bzw. eine mittlere Abstandsverteilung von Molekülen im Rahmen des Percus-Yewick-Modells für harte Kugeln beschrieben.

Abschnitt 2.1. gibt die grundlegende Struktur der intermediären Streufunktion $\sigma(k,t)$ im van Hove-Formalismus ⁽¹⁾ an (2.1.1). In der Form (2.1.4) gilt sie für ein System aus identischen Molekülen und ist zerlegt in den Teil, der die Korrelation verschiedener Moleküle (σ_d) beschreibt, und in den Selbstteil (σ_s), der die räumliche und zeitliche Entwicklung des individuellen Moleküls angibt. Beide Terme werden durch wesentlich unterschiedliche Korrelationen bestimmt. Als relevante Korrelationsbeiträge werden genommen (Sears-Modell) ⁽²⁾: Die translatorische Bewegung der individuellen Molekülschwerpunkte.

Die rotatorische Änderung der individuellen Molekülorientierung.

Die zeitliche Änderung der Abstände zwischen Molekülschwerpunkten wird durch gleiche Zeiten und Sprungweiten, wie die Bewegung der Molekülschwerpunkte selber bestimmt ⁽³⁾.

Die Ortskorrelation der Schwerpunktabstände folgt dem Percus-Yewick-Modell für harte Kugeln.

Vernachlässigt werden folgende Korrelationen:

Die Korrelation zwischen Translation und Rotation desselben Moleküls.

Die Korrelation der Orientierung zwischen benachbarten Molekülen.

Aus diesen Modellannahmen folgt für $\sigma(k,t)$ die Darstellung (2.1.6) bzw. (2.1.11) mit den zeitabhängigen Termen

$F_S(k,t)$ individuelle Schwerpunktsbewegung des Moleküls

$\Psi_S(k,t)$ individuelle Drehbewegung des Moleküls.

k ist der Impulsübertrag mit $k = 4\pi \sin\theta/\lambda$.

Abschnitt 2.2. schildert die Bestimmung von $\Psi_S(k,t)$ im Rahmen des "random walk"-Modells nach Ivanov ⁽⁴⁾.

$\Psi_S(k,t)$ wird als Fouriertransformierte einer Orientierungskorrelationsfunktion G_R definiert (2.2.1) und G_R wird in zwei Schritten bestimmt. Zuerst wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(g,N)$ ermittelt, die das Molekül nach N Sprüngen hat. g gibt die Orientierung an. Das ist die Glg. (2.2.13). Die Wahrscheinlichkeit $w_N(t)$ für N Sprünge in der Zeit t ist durch die Poisson-Verteilung (2.2.15) mit der mittleren Sprungzeit τ_R bestimmt. G_R ergibt sich als Produkt dieser Terme (dabei muß noch über alle möglichen Sprünge summiert werden). Man erhält (2.2.16). Um wieder $\Psi_S(k,t)$ zu erhalten, muß die Fouriertransformation durchgeführt werden. Dazu entwickelt man die ebenen Wellen nach Kugelfunktionen (2.2.17) und führt die Integration über die Orientierung aus. Man erhält (2.2.18). Dieses Ergebnis läßt sich nur unter vereinfachenden Annahmen über die Natur der Drehungen weiter auswerten. Ist die Drehung um jede Achse des Moleküls gleichwahrscheinlich (isotrope Rotation), so gilt (2.2.19) mit λ_1 bestimmt durch (2.2.32). Ist die Drehung diffusionsartig, d.h. sind die Sprungweiten sehr klein, so gilt wegen (2.2.26) für axialsymmetrische Moleküle die Formel (2.2.28) und für isotrope Rotation (2.2.29).

Für Glyzerin wird isotrope Rotation mit möglicherweise grossen Sprungwinkeln angenommen. Nimmt man eine bestimmte

Sprungweitenverteilung $p(\epsilon)$ nach (2.2.33) ⁽⁵⁾ an, so läßt sich (2.2.32) auswerten, und man erhält die hier benutzte Formel (2.2.35). Diese Formel geht für kleine Sprungwinkel in das Diffusionslimit über und wird für große Winkel nur noch durch die Sprungfrequenz bestimmt.

Abschnitt 2.3. ist der Formulierung von $F_s(k,t)$ gewidmet, also der translatorischen Bewegung unabhängiger Moleküle. Das Modell ist das gleiche wie im Falle der Rotation, und man erhält eine sehr ähnliche Formulierung für $F_s(k,t)$ in der Formel (2.3.8). An die Stelle des Drehimpulsquadrats $l(l+1)$ tritt das lineare Impulsquadrat k^2 .

Da die Streuung elektromagnetischer Strahlung kohärent ist, ist sie sensitiv auf die Ortskorrelation benachbarter Moleküle. Man erhält das bekannte Intensitätsmaximum bei Winkeln, deren Impulsübertrag gerade dem reziproken Molekül-Molekül-Abstand entspricht. Die analytische Formulierung des Intensitätsverlaufs $S_c(k)$ wird mit Hilfe des Percus-Yewick-Modells (s. 2.4.1) ⁽⁶⁾ vorgenommen. $S_c(k)$ ist dabei nur durch die Korrelation der Molekülschwerpunkte bestimmt. Eine Korrelation der Orientierung benachbarter Moleküle als Funktion des Abstandes wurde ja als vernachlässigbar (bzw. nicht formulierbar) erachtet.

Damit hat man in diesem Modell alle Terme beieinander, und man kann die Fouriertransformation von (2.1.11), also von $\sigma(k,t)$ bezüglich der Zeit durchführen. Das wird in Abschnitt 2.5. getan (s. (2.5.2) bis (2.5.4)). Außerdem werden die energieintegrierten Ausdrücke für $S(k,\omega)$ angegeben, die proportional zur totalen Intensität sind (2.5.5). Schließlich wird $S(k,\omega)$ angegeben für die Fälle verschwindender rotatorischer Bewegung (2.5.7) und verschwindender translatorischer Bewegung (2.5.9).

Abschnitt 2.6. schließlich gibt den Einfluß von vibratorischen Zuständen an, deren Energie deutlich über dem Diffusionsbereich liegt. Es wird dort angenommen, daß das flüssige System

aus unkorreliert schwingenden Einsteinoszillatoren besteht. Das erzeugt eine bestimmte Reduktion der quasielastischen Intensität und ein bestimmtes Ansteigen einer inelastischen Intensität (s.(2.6.2) und (2.6.3)).

2.1. Die grundlegende Struktur von $\sigma(k,t)$ und die wesentlichen Modellannahmen

Kohärente Streuung elektromagnetischer Strahlung an materiellen Vielteilchensystemen liefert $S(\underline{k},\omega)$. Dabei ist $S(\underline{k},\omega)$ die räumlich und zeitlich Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion $G(\underline{r}_0, \underline{r}, t)$ dieser Systeme⁽¹⁾. $G(\underline{r}_0, \underline{r}, t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort $\underline{r}$ zur Zeit t zu finden, falls dieses oder ein anderes Teilchen am Ort $\underline{r}_0$ zur Zeit $t=0$ war. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zum Zeitnullpunkt bei $\underline{r}_0$ zu finden, für flüssige Systeme proportional zur Dichte ist und in kristallinen Systemen durch die Translationssymmetrie des Gitters und dem mittleren Schwankungsquadrat der Wärmeschwingungen der Atome festgelegt ist.

Die räumlich Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion liefert die wichtige intermediäre Streufunktion (ISF)

$$\begin{aligned} \sigma(\underline{k}, t) &= \sum_{j,1}^N \sum_{v,\mu}^{n_j, n_1} f_{jv}(k) f_{1\mu}(k) \left\langle e^{-ik\underline{R}_{jv}(0)} \cdot e^{ik\underline{R}_{1\mu}(t)} \right\rangle \\ &= \sum_{j,1}^N \sum_{v,\mu}^{n_j, n_1} f_{jv}(k) f_{1\mu}(k) \iint e^{-ik\underline{R}_{jv}(0)} \cdot e^{ik\underline{R}_{1\mu}(t)} \\ &\quad \cdot G(\underline{R}_{jv}, \underline{R}_{1\mu}, t) d\underline{R}_{jv} d\underline{R}_{1\mu} \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

mit

$\underline{R}_{jv}(t)$	Ortsvektor des Atoms v im Molekül j zur Zeit t
$f_{jv}(k)$	Atomformfaktor des Atoms v im Molekül j beim Impulsübertrag $k = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$
θ, λ	Streuwinkel, Wellenlänge
N	Zahl der Moleküle, die zur Streuung beitragen
n_j	Zahl der Atome im Molekül j
$\langle \rangle$	Mittelwert über alle Anfangszustände

$f_{jv}(k)$ ist die Fouriertransformierte der elektronischen Ladungsverteilung des Atoms (jv). Diese wird auch im Molekülverband als radialsymmetrisch angenommen, da der wesentliche Beitrag zur Streuung, bei den hier verwendeten Wellenlängen λ , von den inneren abgeschlossenen Schalen der Atome herührt.

Den Verlauf von $f_{jv}(k)$ kann man z.B. aus den "International Tables for X-Ray-Crystallography" entnehmen.⁽⁷⁾

Glg. (2.1.1) vereinfacht sich etwas, wenn man zu einem System aus identischen Molekülen übergeht. Dann wird $f_{jv}(k) = f_v(k)$. Weiterhin wird es sich als sinnvoll erweisen, den Ortsvektor des Molekülatoms in eine Summe aus Schwerpunktsvektor $\underline{R}_j(t)$ und Atomvektor $\underline{r}_{jv}(t)$ zu zerlegen.

$$\underline{r}_{jv}(t) = \underline{R}_j(t) + \underline{r}_{jv}(t) \quad (2.1.2)$$

Das bietet die Möglichkeit, ein molekülfestes Koordinatensystem S' einzuführen, in dem die Atome die zeitunabhängigen Ortsvektoren $\underline{r}_v$ haben, dann wird

$$\underline{R}_{jv}(t) = \underline{R}_j(t) + g(\Omega_j(t))\underline{r}_v \quad (2.1.3)$$

$g(\Omega_j(t))$ ist die Drehmatrix, die die Drehung von S' in das laborfeste System S für das Molekül j erzeugt. $\Omega_j(t)$ ist der Satz der drei Eulerschen Winkel, der die Größe der Drehung angibt. Vibratorische Zustände werden bis auf weiteres nicht in Betracht gezogen. Sie werden später integral durch das Einführen eines Debye-Waller-Faktors (DWF) berücksichtigt.

Die ISF läßt sich nun schreiben

$$\begin{aligned}
 \sigma(\underline{k}, t) &= \sum_{j, l}^N \sum_{v, \mu}^n f_v(k) f_{\mu}(k) \left\langle e^{-i \underline{k} \underline{R}_j(0)} \cdot e^{i \underline{k} \underline{R}_l(t)} \right. \\
 &\quad \left. \cdot e^{-i \underline{k} \underline{g}(\Omega_j(0)) \underline{r}_v} e^{i \underline{k} \underline{g}(\Omega_l(t)) \underline{r}_{\mu}} \right\rangle \\
 &= \sum_{j \neq l}^N \sum_{v, \mu}^n f_v(k) f_{\mu}(k) \left\langle e^{-i \underline{k} \underline{R}_j(0)} \cdot e^{i \underline{k} \underline{R}_l(t)} \right. \\
 &\quad \left. \cdot e^{-i \underline{k} \underline{g}(\Omega_j(0)) \underline{r}_v} e^{i \underline{k} \underline{g}(\Omega_l(t)) \underline{r}_{\mu}} \right\rangle \quad (2.1.4) \\
 &+ \sum_j^N \sum_{v, \mu}^n f_v(k) f_{\mu}(k) \left\langle e^{-i \underline{k} \underline{R}_j(0)} \cdot e^{i \underline{k} \underline{R}_j(t)} \right. \\
 &\quad \left. \cdot e^{-i \underline{k} \underline{g}(\Omega_j(0)) \underline{r}_v} e^{i \underline{k} \underline{g}(\Omega_j(t)) \underline{r}_{\mu}} \right\rangle \\
 &= \sigma_d(\underline{k}, t) + \sigma_s(\underline{k}, t)
 \end{aligned}$$

$\sigma_d(\underline{k}, t)$ ist bestimmt durch die Korrelation verschiedener Moleküle, d.h. durch die Abstandskorrelation und die der relativen Orientierung zueinander. Diese Orientierungs-Orientierungs-Korrelation ist eine Funktion des Abstandes und verschwindet für große Abstände.

$\sigma_s(\underline{k}, t)$ ist bestimmt durch das Wandern und Drehen eines einzelnen, aber beliebigen, Moleküls. Deswegen kann man dort die Indizes bezüglich der Schwerpunkte fortlassen und die Summation über die N Moleküle durchführen.

$$\begin{aligned}
 \sigma_s(\underline{k}, t) &= N \sum_{v, \mu}^n f_v(k) f_{\mu}(k) \left\langle e^{-i \underline{k} \underline{R}_0} \cdot e^{i \underline{k} \underline{R}_t} \cdot e^{-i \underline{k} \underline{g}(\Omega_0) \underline{r}_v} \right. \\
 &\quad \left. \cdot e^{i \underline{k} \underline{g}(\Omega_t) \underline{r}_{\mu}} \right\rangle \quad (2.1.5)
 \end{aligned}$$

Die nächste Aufgabe ist die Bestimmung der Korrelationsfunktion $G(R_{1\nu}, R_{j\mu}, t)$ für das System 'flüssiges Glyzerin'. Ein sehr direkter Weg wäre die Methode der sogenannten "molecular dynamics" ⁽⁸⁾. Diese verlangt nur die Kenntnis der effektiven Molekülwechselwirkung. Hat man diese sich irgendwie verschafft, so kann man das flüssige System in einer Computersimulation nachspielen bzw. in seiner räumlich-zeitlichen Entwicklung darstellen. Dann kann man gezielt nach den interessierenden Korrelationen fragen, die sich als räumliche und zeitliche Ensemblemittelwerte ergeben.

Das Wechselwirkungspotential von Glyzerinmolekülen in ihrer flüssigen Phase auch nur annähernd realistisch anzugeben, ist allerdings hoffnungslos. Das Molekül ist sehr asymmetrisch, wie aus einer Röntgenstrukturanalyse von Koningsveld ⁽⁹⁾ an Glyzerineinkristallen bekannt ist. Diese Analyse lieferte gute Daten für das Kohlenstoff-Sauerstoff-Gerüst des Moleküls. Die Wechselwirkung in der flüssigen Phase wird aber stark durch die außen anhängenden Wasserstoffe bestimmt. Und diese Atome bilden Wasserstoff-Sauerstoff-Brückenbindungen zu anderen Molekülen (Assoziation). Das bedeutet auch gleichzeitig einen Austausch von Wasserstoffatomen zwischen benachbarten Molekülen. D.h. es entsteht ein fluktuierendes und sicher auch temperaturabhängiges Wechselwirkungspotential.

Verwendetes Modell

Der andere und hier beschrittene Weg geht über sehr weitgehende Modellvorstellungen über die Natur des Verhaltens der Moleküle. Die Bewegungsabläufe der Translation und Rotation werden im Rahmen des "random walk"-Modells beschrieben werden. Die möglichen Korrelationen werden drastisch eingeschränkt. Dabei wird den Annahmen von Sears ⁽²⁾ gefolgt (Sears-Modell). Das bedeutet im einzelnen:

- a) Betrachtung der räumlich-zeitlichen Entwicklung der translatorischen Bewegung der individuellen Molekülschwerpunkte.

- b) Betrachtung der räumlich-zeitlichen Entwicklung der Reorientierung der individuellen Moleküle.
- c) Vernachlässigung der Korrelation zwischen Rotation und Translation desselben Moleküls.
- d) Vernachlässigung der Korrelation zwischen der Orientierung benachbarter Moleküle.

Weiterhin wird die Abstandskorrelation der Molekülschwerpunkte mit Hilfe des "Percus-Yewick-hard-sphere-models" ⁽⁶⁾ hergestellt. Dabei wird die Anisotropie der Molekülgestalt durch eine Kugelradienverteilung berücksichtigt. Das Zeitverhalten der Abstände wird im Rahmen der Vineyard-Näherung ⁽³⁾ behandelt, d.h. die zeitliche Korrelation der Abstände wird gleich der zeitlichen Korrelation der Schwerpunkte selber gesetzt. Es wird also ein mögliches "de Gennes-narrowing" ⁽¹⁰⁾ vernachlässigt.

Die nach diesen Annahmen noch anzupassenden Parameter: mittlere Abstände, Sprungweiten und Korrelationszeiten sind dann als gemittelte Werte über eine "wahre" Parameterschar zu verstehen. Dabei ist die Annahme d) des Sears-Modells die gravierendste, da diese Korrelation für ein asymmetrisches Molekül wie Glyzerin sicher deutlich von Null verschieden ist und zusätzlich auf die Abstandskorrelation Einfluß hat.

Es muß also im Auge behalten werden, daß diese Annahmen nur dazu dienen sollen, eine möglichst einfache Parametrisierung der experimentellen Ergebnisse zu erlauben.

Unter diesen Voraussagen wird (2.1.4) jetzt

$$\begin{aligned} \sigma(\underline{k}, t) = & \sum_{j \neq l}^N \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_j(0)} e^{i\underline{k}\underline{R}_l(t)} \right\rangle \cdot \left| \sum_v^n f_v(k) \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{r}_v} \right\rangle \right|^2 \\ & + N \sum_{v\mu}^n f_v(k) \cdot f_\mu(k) \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}(0)} e^{i\underline{k}\underline{R}(t)} \right\rangle \cdot \quad (2.1.6) \\ & \cdot \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{g}(\Omega(0))\underline{r}_v} e^{i\underline{k}\underline{g}(\Omega(t))\underline{r}_\mu} \right\rangle \end{aligned}$$

Sei hierbei

$$F_s(\underline{k}, t) = N \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}(0)} e^{i\underline{k}\underline{R}(t)} \right\rangle \quad (2.1.7a)$$

$$\text{und} \quad F_d(\underline{k}, t) = \sum_{j \neq l}^N \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_j(0)} e^{i\underline{k}\underline{R}_l(t)} \right\rangle \quad (2.1.7b)$$

$F_s(\underline{k}, t)$ ist also bestimmt durch das Wandern der individuellen Molekülschwerpunkte während $F_d(\underline{k}, t)$ die zeitliche Änderung der Schwerpunktsabstände angibt.

Sei weiterhin

$$\Psi_s(\underline{k}, t) = \sum_{v\mu}^n f_v(k) f_\mu(k) \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{g}(\Omega(0))\underline{r}_v} e^{i\underline{k}\underline{g}(\Omega(t))\underline{r}_\mu} \right\rangle \quad (2.1.8)$$

Das Zeitverhalten dieses Terms ist durch die Drehbewegungen der individuellen Moleküle festgelegt.

Für den noch verbliebenen Term ergibt sich (Integration über alle Winkel)

$$\left| \sum_{\mathbf{v}} f_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}) \langle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{v}}} \rangle \right|^2 = \left(\sum_{\mathbf{v}} f_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}) j_0(kr_{\mathbf{v}}) \right)^2 \quad (2.1.9)$$

j_0 = sphärische Besselfunktion 0. Ordnung

Damit kann man $\sigma(\mathbf{k}, t)$ schreiben als

$$\sigma(\mathbf{k}, t) = F_d(\mathbf{k}, t) \cdot \left(\sum_{\mathbf{v}} f_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}) j_0(kr_{\mathbf{v}}) \right)^2 + F_s(\mathbf{k}, t) \cdot \Psi_s(\mathbf{k}, t) \quad (2.1.10)$$

Folgt man nun noch der Vineyard-Näherung⁽³⁾, die annimmt, daß das Zeitverhalten der Schwerpunktsabstände gleich dem Zeitverhalten der individuellen Schwerpunkte selber ist, so kann man schreiben

$$F_d(\mathbf{k}, t) = F_d(\mathbf{k}, 0) \cdot F_s(\mathbf{k}, t)$$

Damit wird (2.1.10)

$$\sigma(\mathbf{k}, t) = \left[F_d(\mathbf{k}, 0) \left(\sum_{\mathbf{v}} f_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}) j_0(kr_{\mathbf{v}}) \right)^2 + \Psi_s(\mathbf{k}, t) \right] F_s(\mathbf{k}, t) \quad (2.1.11)$$

In den folgenden Abschnitten geht es darum die Terme Ψ_s , F_s und F_d im einzelnen zu bestimmen.

2.2. Die Rotationskorrelationsfunktion

$$\text{Es war } \Psi_S(\underline{k}, t) = \sum_{\nu, \mu} f_\nu(\underline{k}) f_\mu(\underline{k}) \left\langle e^{-i\underline{k}g(\Omega(0))r_\nu} \cdot e^{i\underline{k}g(\Omega(t))r_\mu} \right\rangle \quad (2.1.8)$$

Dabei wird die Rotationskorrelationsfunktion $G_R(g_0, g_t, t)$ definiert als

$$\left\langle e^{-i\underline{k}g(\Omega_0)r_\nu} \cdot e^{i\underline{k}g(\Omega_t)r_\mu} \right\rangle = \int e^{-i\underline{k}g_0r_\nu} \cdot e^{i\underline{k}g_tr_\mu} \cdot G_R(g_0, g_t, t) dg_0 dg_t \quad (2.2.1)$$

$G_R(g_0, g_t, t)$ gibt die bedingte Wahrscheinlichkeit an, daß das Molekül die Orientierung g_t zur Zeit t hat, falls es zur Zeit $t=0$ in Richtung g_0 orientiert war.

Die Form von G_R wird im Rahmen des "random walk"-Modells bestimmt ⁽⁴⁾. Dieses Modell geht von der Vorstellung aus, daß das Molekül durch plötzliche Drehbewegung seine Orientierung ändert. Dabei ist jeder Sprung völlig unkorreliert zum Sprung vorher. Man kann dann eine Wahrscheinlichkeit $p(g_1)$ angeben, daß sich pro Sprung die Orientierung um die Drehung g_1 ändert. Zur Zeit $t=0$ oder nach 0 Sprüngen habe das Molekül die Orientierung g_0 . Gefragt ist jetzt nach der Orientierungsverteilung $P(g, N)$ nach N Sprüngen. Dabei ist $P(g, N)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte der Orientierung g mit

$$P(g, 0) = \delta(g - g_0) \quad (2.2.2)$$

und

$$P(g, N) dg = \int dg_1 p(g_1) P(g', N-1) dg' \quad (2.2.3)$$

mit der Integrationsvariablen g_1 .

g' bezeichnet alle Orientierungen, die nach $N-1$ Sprüngen erreicht werden konnten und die nach der Drehung g_1 die Orientierung g ergeben.

Die Funktion $P(g', N-1) dg'$ transformiert sich bei der Drehung g_1 bezüglich der unendlich dimensional, reduzierbaren Darstellung $D(g_1)$ der vollen Drehgruppe. g_1 ist ein Element der Drehgruppe.

$$P(g, N-1) dg = D(g_1) P(g', N-1) dg' \quad (2.2.4)$$

Da $D^{-1}(g_1) = D(g_1^{-1})$, ergibt das Einsetzen von (2.2.4) in (2.2.3)

$$P(g, N) dg = \int dg_1 p(g_1) D(g_1^{-1}) P(g, N-1) dg \quad (2.2.5)$$

$P(g, N)$ wird jetzt in eine Reihe von orthogonalen Funktionen entwickelt, die nur von der Orientierung g abhängen, und Konstanten, die von der Zahl N der Sprünge abhängen.

$$P(g, N) = \sum_{l, mn} c_{mn}^l(N) D_{nm}^l(g) \quad (2.2.6)$$

Die $D_{mn}^l(g)$ sind die Elemente der Drehmatrizen⁽¹¹⁾:

$$D_{mn}^l(g) = \langle lm | D(g) | ln \rangle$$

mit $|lm\rangle$ = Eigenfunktion des Drehimpulses $\hat{L}$.

Damit wird

$$\begin{aligned} D(g_1^{-1}) D_{mn}^l(g) &= \sum_{n'} \langle lm | D(g_1^{-1}) | ln' \rangle D_{n', n}^l(g) \\ &= \sum_{n'} D_{mn}^l(g_1^{-1}) D_{n', n}^l(g) \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Setzt man (2.2.6) in (2.2.5) ein und benutzt (2.2.7), so erhält man

$$\sum_{l,m,n} C_{mn}^1(N) D_{nm}^1(g) = \int dg_1 \cdot p(g_1) \sum_{l,m,n,n'} D_{nn'}^1(g_1^{-1}) \cdot D_{n'm}^1(g) \cdot C_{mn}^1(N-1). \quad (2.2.8)$$

Koeffizientenvergleich liefert für die $C_{mn}^1(N)$ die Rekursionsformel

$$C_{mn}^1(N) = \sum_{n'} C_{n'n}^1(N-1) \int p(g_1) D_{mn'}^1(g_1^{-1}) dg_1 \quad (2.2.9)$$

Ivanovs ⁽⁴⁾ Berechnung folgend, ist der Erwartungswert der Transformation $D(g_1^{-1})$ für einen einzelnen Sprung

$$A_1 \equiv \int p(g_1) D(g_1^{-1}) dg_1 \quad (2.2.10)$$

mit den Matrixelementen A_{lmn} .

(2.2.9) wird dann

$$C_{mn}^1(N) = \sum_{n'} C_{n'n}^1(N-1) A_{1nn'}$$

oder in Matrixform

$$C^1(N) = A_1 C^1(N-1).$$

Daraus folgt

$$C^1(N) = A_1^N C^1(0) \quad (2.2.11)$$

N-fache Anwendung von A_1 auf $C^1(0)$ liefert $C^1(N)$.

Wegen (2.2.2) ist

$$\delta(g-g_0) = \sum_{l,m,n} C_{mn}^1(0) D_{mn}^1(g)$$

Multiplikation mit $D_{mn}^{1*}(g)$ und Integration über die volle Drehgruppe ergibt

$$D_{mn}^{1*}(g_0) = C_{mn}^1(0) \cdot \frac{8\pi^2}{2l+1}$$

$$C_{mn}^1(0) = \frac{2l+1}{8\pi^2} D_{nm}^{1*}(g_0) \quad (2.2.12)$$

Damit wird (2.2.11)

$$C^1(N) = A_1^N D^1(g_0) \frac{2l+1}{8\pi^2}$$

oder

$$C_{mn}^1 = \sum_{n'} (A_1^N)_{mn'} D_{mn'}^{1*}(g_0) \cdot \frac{2l+1}{8\pi^2}$$

In (2.2.6) eingesetzt, ergibt es

$$P(g, N) = \sum_{l,m,n} \frac{2l+1}{8\pi^2} \sum_{n'} (A_1^N)_{mn'} D_{nn'}^{1*}(g_0) \cdot D_{nm}^1(g)$$

$$= \sum_l \frac{2l+1}{8\pi^2} \text{Sp} \left[D^1(g_0^{-1}) A_1^N D^1(g) \right] \quad (2.2.13)$$

Sp = Spur des dreifachen Matrizenprodukts.

Man braucht nicht nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung nach N Sprüngen, sondern auch die Wahrscheinlichkeit für N Sprünge in der Zeit t. Die gesuchte Funktion $G_R(g_0, g_t, t)$

lautet dann

$$G_R(g_O, g, t) = \sum_{N=0}^{\infty} w_N(t) P(g, N) \quad (2.2.14)$$

$w_N(t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß N Sprünge in der Zeit t stattfanden. Setzt man die Unkorreliertheit der Einzelereignisse voraus, dann erhält man für $w_N(t)$ eine Poisson-Verteilung.

$$w_N(t) = \frac{1}{N!} \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^N e^{-t/\tau_R} \quad (2.2.15)$$

τ_R ist die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen.

Multipliziert man (2.2.15) mit (2.2.13) und summiert über N , so hat man:

$$\begin{aligned} G_R(g_O, g, t) &= \sum_{N,1} \frac{2l+1}{8\pi^2} \frac{1}{N!} \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^N e^{-t/\tau_R} \text{Sp} \left[D^1(g_O^{-1}) \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot A_1^N D^1(g) \right] \\ &= \sum_1 \frac{2l+1}{8\pi^2} \text{Sp} \left[D^1(g_O^{-1}) \sum_N \frac{1}{N!} \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^N A_1^N e^{-t/\tau_R} D^1(g) \right] \end{aligned}$$

Ausführen der Summation über N liefert eine Exponentialfunktion. Für G_R erhält man damit endlich

$$G_R(g_O, g, t) = \sum_1 \frac{2l+1}{8\pi^2} \text{Sp} \left[D^1(g_O^{-1}) e^{-\frac{t}{\tau_R}(1-A_1)} D^1(g) \right] \quad (2.2.16)$$

(2.2.16) ist die vollständige Lösung für die Orientierungskorrelationsfunktion eines Moleküls, das einem "random walk"-Prozess folgt.

Jetzt kann man $\Psi_S(k,t)$, die ISF eines einzelnen sich drehenden Moleküls, angeben. Dazu entwickelt man die ebenen Wellen $e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} r_\mu$ nach Kugelfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, die die Basisvektoren für die irreduziblen Darstellungen der vollen Drehgruppe bilden. Es gilt⁽¹¹⁾

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} r_\mu = \sum_{l=0}^{\infty} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l j_l(kr_\mu) \sum_{m=-l}^l D_{m0}^l(g) \cdot Y_{lm}(\theta_{r_\mu}, \varphi_{r_\mu}) \quad (2.2.17)$$

$j_l(kr)$ = sphärische Besselfunktion der Ordnung l
 (θ_r, φ_r) = Polarkoordinaten des Ortsvektors $\mathbf{r}$ im molekülfesten Koordinatensystem S' .

Es wird also

$$\begin{aligned} & \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{g}_O} r_v \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} r_\mu \cdot G_R(g_O, g, t) dg_O dg = \\ & = \int 4\pi \sum_{\substack{k,l \\ m=-k \\ n=-l}}^{k,l} [(2k+1)(2l+1)]^{1/2} (i)^l (-i)^k j_l(kr_v) j_k(kr_\mu) \\ & \cdot D_{om}^k(g_O) D_{no}^k(g) Y_{km}^*(\theta_{r_v}, \varphi_{r_v}) Y_{lm}(\theta_{r_\mu}, \varphi_{r_\mu}) \\ & \cdot \sum_j^{\infty} \frac{2j+1}{8\pi^2} \sum_{p,l,s}^j D_{pq}^j(g_O) \left[e^{-\frac{t}{\tau_j}(1-A_j)} \right]_{qs} D_{sp}^j(g) dg_O dg \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 4\pi \cdot 8\pi^2 \sum_1^{\infty} j_1(kr_v) j_1(kr_\mu) \sum_{\substack{n=-1 \\ m=-1}}^1 Y_{1m}(\theta_{r_v}, \varphi_{r_v}) \\
 &\cdot Y_{1n}(\theta_{r_\mu}, \varphi_{r_\mu}) \left(e^{-\frac{t}{\tau_R}(1-A_1)} \right)_{mn} \quad (2.2.18)
 \end{aligned}$$

Falls die Matrix $Q_{lmn}(t) = \left(e^{-\frac{t}{\tau_R}(1-A_1)} \right)_{mn}$ diagonal und einwertig ist, also $A_1 = \mathcal{A}_1 \cdot E_1$ (E_1 = Einheitsmatrix), dann kann man das Additionstheorem der Kugelfunktion anwenden und $\Psi_S(\underline{k}, t)$ wird:

$$\begin{aligned}
 \Psi_S(k, t) &= 8\pi^2 \sum_{v\mu} f_v(k) f_\mu(k) \sum_1^{(2l+1)} j_1(kr_v) j_1(kr_\mu) \\
 &\cdot P_1(\cos\theta_{v\mu}) e^{-\frac{t}{\tau_R}(1-A_1)} \quad (2.2.19)
 \end{aligned}$$

Der Faktor $8\pi^2$ fällt weg, wenn man die Isotropie der Anfangsorientierungen g_0 beachtet. Man muß exakt schreiben

$$G'_R(g_0, g, t) = G_0(g_0, 0) \cdot G_R(g_0, g, t) = \frac{1}{8\pi^2} G_R(g_0, g, t) \quad (2.2.20)$$

Der nächste Schritt ist die Auswertung der $Q_{lmn}(t)$. Der Operator A_1 war als Erwartungswert von $D^1(g_1^{-1})$ definiert, wobei g_1 die Orientierungsänderung bei einem Sprung bezeichnete

$$A_1 = \int p(g_1) D^1(g_1^{-1}) dg_1 \quad (2.2.21)$$

Drückt man die Drehung g_1 durch die Eulerwinkel α, β, γ aus,

so wird aus (2.2.10)

$$A_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} p(\alpha\beta\gamma) \cdot e^{-i\alpha l_z} \cdot e^{-i\beta l_y} \cdot e^{-i\gamma l_z} \cdot da \sin\beta d\beta d\gamma \quad (2.2.22)$$

oder

$$A_1 = \int p(\underline{\epsilon}) e^{i\underline{\epsilon} \cdot \underline{l}} d\epsilon_x d\epsilon_y d\epsilon_z \quad (2.2.23)$$

$\underline{l}$ ist der infinitesimale Drehoperator mit der Komponenten l_x, l_y, l_z .
 $\underline{\epsilon}$ ist der Drehvektor. Sein Betrag gibt den Winkel der Drehung an, seine Richtung die Achse, um die die Drehung erfolgt.
 Sei nun das molekulare Koordinatensystem S' so gewählt, daß seine Achsen durch die Hauptträgheitsachsen gegeben sind.
 Dann ist der Diffusionstensor für rotatorische Diffusion diagonal

$$D_{ij}^{\text{rot}} = \frac{1}{2\tau_R} \int \epsilon_i \epsilon_j p(\underline{\epsilon}) d\underline{\epsilon} \quad \text{mit} \quad D_{ij}^{\text{rot}} = D_{ij} \cdot \delta_{ij}, \quad ij = x, y, z. \quad (2.2.24)$$

τ_R hat die Bedeutung wie in (2.2.15) angegeben. Läßt man nur kleine Drehungen zu, dann lassen diese sich wie Vektoren addieren und sind außerdem vertauschbar. Dann kann man $e^{i\underline{\epsilon} \cdot \underline{l}}$ entwickeln und nach dem quadratischen Glied abbrechen. Das lineare trägt nichts bei, da $p(\underline{\epsilon}) = p(-\underline{\epsilon})$.

$$A_1 \approx \int p(\underline{\epsilon}) \left[1 - \frac{1}{2} (\underline{\epsilon} \cdot \underline{l}) \cdot (\underline{\epsilon} \cdot \underline{l}) \right] d\underline{\epsilon}$$

$$\begin{aligned}
 &= \int p(\underline{\epsilon}) \left[1 - \frac{1}{2} \sum_{ij}^3 l_i \epsilon_i \epsilon_j l_j \right] d\underline{\epsilon} \\
 &= 1 - \frac{1}{2} \sum_{ij}^3 l_i \left[\int \epsilon_i \epsilon_j p(\underline{\epsilon}) d\underline{\epsilon} \right] l_j \\
 \Rightarrow \\
 &A_1 = 1 - \tau \sum_i^3 D_i^{\text{rot}} l_i^2 \quad ; \quad D_{ii} = D_i \quad (2.2.25)
 \end{aligned}$$

Setzt man $D^{\pm} = \frac{1}{2}(D_x^{\text{rot}} \pm D_y^{\text{rot}})$ dann wird mit $\underline{l}^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$

$$A_1 = 1 - \tau (D^+ l^2 + (D_z - D^+) l_z^2 + D^- (l_x^2 - l_y^2)) \quad (2.2.26)$$

Nun ist $\underline{l}^2 Y_{1m} = l(1+1) Y_{1m}$

$$l_z^2 Y_{1m} = m^2 Y_{1m} \quad (2.2.27)$$

Im Falle von $D_x^{\text{rot}} = D_y^{\text{rot}} \quad (D^- = 0)$ ist die Matrix $(e^{-it/\tau} (1 - A_1))_{mn}$ in (2.2.18) diagonal mit den Eigenwerten

$$1. \quad e^{-[D^+(1(1+1)) + (D_z - D^+) m^2] t} \quad \text{axialsymmetrisches Molekül}$$

Im Falle $D_x^{\text{rot}} = D_y^{\text{rot}} = D_z^{\text{rot}} = D^R$ gilt $\langle \epsilon_x^2 \rangle = \langle \epsilon_y^2 \rangle = \langle \epsilon_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \epsilon^2 \rangle$ und es wird

$$\begin{aligned}
 2. \quad &e^{-1(1+1)D^R t} \quad \text{sphärischer Molekül} \\
 &\text{mit } D^R = \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6\tau} \quad \text{(isotrope Rotation)}
 \end{aligned}$$

Im ersten Fall wird

$$\begin{aligned} \Psi_S(k, t) = & \sum_{\nu\mu} f_\nu(k) f_\mu(k) \sum_1 (2l+1) j_1(kr_\mu) j_1(kr_\nu) \\ & \cdot \sum_{m=-1}^{+1} Y_{1m}(\theta_{r_\nu}, r_\nu) Y_{1m}(\theta_{r_\mu}, r_\mu) e^{-[D^+(1(1+1)) + (\mathbf{D}_Z - D^+)m^2]t} \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

Im zweiten Fall gilt Formel (2.2.19) mit $\lambda_1 = 1 - l(1+1)D^R \tau_R$

$$\begin{aligned} \Psi_S(k, t) = & \sum_{\nu\mu} f_\nu(k) f_\mu(k) \sum_1 (2l+1) j_1(kr_\nu) j_1(kr_\mu) \\ & \cdot P_1(\cos\theta_{\nu\mu}) e^{-l(1+1)D^R t} \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

$P_1(\cos\theta_{\nu\mu})$ = Legendre Polynom; $\theta_{\nu\mu}$ = Winkel zwischen $\underline{r}_\nu$ und $\underline{r}_\mu$

(2.2.28) und (2.2.29) gelten in dieser Form nur für Zeiten $t \gg \tau$ in denen die Sprungwahrscheinlichkeit $w_N(t)$ (s.2.2.15) sich nur noch langsam mit der Zeit ändert (Diffusionslimit). D.h. man beobachtet die Drehungen des Moleküls als kontinuierlichen Prozess.

Im Falle der isotropen Rotation, also $\lambda_{1,mn} = \lambda_1 \cdot \delta_{mn}$, kann man auch den Fall beschreiben, wo $t \approx \tau$ ist.

Für die isotrope Rotation hängt die Sprungwahrscheinlichkeit nur von der Differenz zwischen Anfangs- und Endorientierung ab. ⁽¹²⁾ Dann gilt unbeschränkt (2.2.19) mit

$$\begin{aligned} A_1 &= \lambda_1 E_1 \\ \Rightarrow \lambda_1 &= \frac{1}{2l+1} \quad \text{Sp } A_1 = \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty \text{Sp } e^{\frac{i\varepsilon l}{\hbar}} p(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (2.2.30)$$

Wegen

$$\text{Sp } e^{\frac{i\epsilon l}{2}} = \text{Sp } e^{i\epsilon l z} = \sum_{m=-1}^1 e^{i\epsilon m} = \frac{\sin(2l+1)\frac{\epsilon}{2}}{\sin \frac{\epsilon}{2}} \quad (2.2.31)$$

folgt

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{2l+1} \int \frac{\sin(2l+1)\frac{\epsilon}{2}}{\sin \frac{\epsilon}{2}} p(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \frac{\sin(2l+1)\frac{\epsilon}{2}}{\sin \frac{\epsilon}{2}} p(\epsilon) \epsilon^2 d\epsilon \end{aligned} \quad (2.2.32)$$

Sei

$$p(\epsilon) = \frac{w(\epsilon)}{4\pi\epsilon^2} \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty w(\epsilon) d\epsilon = 1$$

Egelstaff⁽⁵⁾ schlug für $w(\epsilon)$ folgende Funktion vor

$$w(\epsilon) = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2 \right] \sin \frac{\epsilon}{2} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}$$

Diese Funktion erfüllt für nicht zu große mittlere Sprungwinkel θ die Normierungsbedingung. Dann wird

$$\frac{1}{\tau_R} (1 - \lambda_1) = \frac{1}{\tau_R} \left(1 - \frac{1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2}{2(2l+1)} \int_0^\infty \sin(l + \frac{1}{2})\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} d\epsilon \right)$$

Die Auswertung des Integrals liefert

$$\begin{aligned} &\frac{\frac{\theta^2 l(l+1)}{1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2}}{\frac{1}{\tau_R} \frac{1 + \theta^2 l(l+1)}{1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2}} \\ &= \frac{1}{\tau_R} \cdot \frac{\frac{\theta^2 l(l+1)}{1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2}}{\frac{1 + \theta^2 l(l+1)}{1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2}} \end{aligned}$$

$$\text{Wegen } \langle \epsilon^2 \rangle = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2}{\theta} \right)^2 \right] \int_0^\infty \epsilon^2 \sin \frac{\epsilon}{2} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} d\epsilon =$$

$$= \frac{\theta^2}{1 + \left(\frac{\theta}{2} \right)} \cdot \frac{6 - 2 \left(\frac{\theta}{2} \right)^2}{1 + \left(\frac{\theta}{2} \right)}$$

$$\text{gilt } \frac{\theta^2 \frac{1(1+1)}{2}}{1 + \left(\frac{\theta}{2} \right)} \sim \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6} \frac{1(1+1)}{1} = \frac{1(1+1)}{1} D^R \tau_R$$

$$\text{Damit wird } e^{-\frac{t}{\tau_R}(1-A_1)} = e^{-t} \cdot \frac{1(1+1)D^R}{1+1(1+1)D^R \tau_R} \quad (2.2.34)$$

Damit wird aus (2.2.29) nun im Falle der Sprungdiffusion

$$\begin{aligned} \Psi_s(k, t) = & \sum_{\nu \mu} f_\nu(k) f_\mu(k) \sum_1 (2l+1) j_1(kr_\nu) j_1(kr_\mu) \\ & \cdot P_1(\cos \theta_{\nu\mu}) e^{-\frac{1(1+1)D^R t}{1+1(1+1)D^R \tau_R}} \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

Falls $1(1+1) \gg \frac{1}{D^R \tau_R}$, kann man die 1 im Nenner des Zeitterms vernachlässigen und erhält als Grenzwert e^{-t/τ_R} unabhängig von 1. Man beobachtet nur noch die Häufigkeit der Sprünge, ist aber nicht mehr empfindlich auf den Sprungwinkel. Die Fouriertransformierte des Zeitterms gibt einem die Linienbreite als Funktion des Drehimpulsbetrages $1(1+1)$. Die Besselfunktionen bestimmen die Gewichte der einzelnen Bei-

träge als Funktion des Impulsübertrages. Bei größeren Streuwinkeln tragen nur hohe l-Ordnungen signifikant bei. Man erwartet dort eine Sättigung der Linienbreitenvariation, falls die Moleküle ein deutliches Sprungverhalten bezüglich Rotation aufweisen.

2.3. Bestimmung der translatorischen Korrelationsfunktion

Gleichung (2.1.7a) gab die ISF für den Selbstteil der translatorischen Schwerpunktsbewegung der einzelnen Moleküle an.

$$F_S(\underline{k}, t) = N \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}}(0) e^{i\underline{k}\underline{R}}(t) \right\rangle$$

$$= N \int e^{-i\underline{k}\underline{R}_0} e^{i\underline{k}\underline{R}_t} G_S(\underline{R}_0, \underline{R}_t, t) d\underline{R}_0 d\underline{R}_t \quad (2.3.1)$$

$G_S(\underline{R}_0, \underline{R}_t, t)$ gibt wieder die Wahrscheinlichkeit an, daß der Schwerpunkt des Moleküls in der Zeit t von $\underline{R}_0$ nach $\underline{R}_t$ gelangt ist. Zur Bestimmung von $G_S(\underline{R}_0, \underline{R}_t, t)$ wird wieder das schon in 2.2. benutzte "random walk" Modell herangezogen, da Rotation und Translation für große Moleküle sicher sehr gut den gleichen Bewegungstypus haben.

Wegen der Isotropie der Flüssigkeit wird $G_S(\underline{R}_0, \underline{R}_t, t)$ nur vom Abstand $|\underline{R}_t - \underline{R}_0| = |\underline{R}|$ abhängen

$$G_S(\underline{R}_0, \underline{R}_t, t) \rightarrow G_S(R, t)$$

Sei $P(\underline{R}, N) d\underline{R}$ wieder die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort $\underline{R}$ nach N Sprüngen zu finden und $p(\underline{r}_1) d\underline{r}_1$ die Wahrscheinlichkeit für einen einzelnen Sprung um $\underline{r}_1$.

Dann gilt wieder (s. (2.2.3))

$$P(\underline{R}, N) d\underline{R} = \int d\underline{r}_1 p(\underline{r}_1) P(\underline{R}', N-1) d\underline{R}'$$

wobei über $\underline{r}_1$ integriert wird.

$\underline{R}'$ bezeichnet wieder alle Orte, die nach $N-1$ Sprüngen erreicht werden. Diese Gleichung ist analog (2.2.5). Die Transformation von $\underline{R}'$ nach $\underline{R}$ bedeutet hier eine Faltung von $p(\underline{r})$ mit $P(\underline{r}, N-1)$. Von jedem Ort, der mit $P(\underline{r}, N-1)$ gewichtet wird,

kann sich das Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit $p(\underline{r}-\underline{r}')$ nach $\underline{r}'$ begeben.

$$P(\underline{R}, N) = \int d\underline{r}_{N-1} P(\underline{R}-\underline{r}_{N-1}, N-1) p(\underline{r}_{N-1}) \quad (2.3.2)$$

Fortgesetzte Anwendung von (2.3.2) liefert

$$\begin{aligned} P(\underline{R}, N) &= \int d\underline{r}_{N-1} p(\underline{r}_{N-1}) \dots \int d\underline{r}_0 p(\underline{r}_0) P(\underline{R}-\underline{r}_{N-1}, \dots, -\underline{r}_0, 0) \\ &= \int d\underline{r}_{N-1} p(\underline{r}_{N-1}) \dots \int d\underline{r}_0 p(\underline{r}_0) \delta(\underline{R}-\underline{r}_{N-1}, \dots, -\underline{r}_0) \\ &= \int d\underline{r}_{N-1} p(\underline{r}_{N-1}) \dots \int d\underline{r}_1 p(\underline{r}_1) p(\underline{R}-\underline{r}_{N-1}, \dots, -\underline{r}_1) \\ &= \overbrace{p(\underline{r}_{N-1}) \dots p(\underline{r}_2) p(\underline{r}_1) p(\underline{r}_0)} \quad (2.3.3) \end{aligned}$$

Da die Fouriertransformierte eine Faltung gleich dem Produkt der Fouriertransformierten ist, bestimmt man zuerst die Fouriertransformierte von $P(\underline{R}, N)$.

$$\text{Sei} \quad A(\underline{g}) = \int p(\underline{r}) e^{i\underline{g}\underline{r}} d\underline{r} \quad (2.3.4)$$

$$\text{Dann wird} \quad \int P(\underline{R}, N) e^{i\underline{g}\underline{R}} d\underline{R} = A(\underline{g}) \dots A(\underline{g}) = A^N(\underline{g})$$

$$\text{und} \quad P(\underline{R}, N) = \frac{1}{8\pi^3} \int A^N(\underline{g}) e^{-i\underline{g}\underline{R}} d\underline{g} \quad (2.3.5)$$

Für $G_s(\underline{R}, t)$ gilt wieder

$$G_s(\underline{R}, t) = \sum_{N=0}^{\infty} P(\underline{R}, N) \cdot w_N(t)$$

mit $w_N(t)$ aus (2.2.15).

Damit wird

$$G_S(\underline{R}, t) = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{-i\underline{R}\underline{\varrho}} \cdot (t/\tau_T)^{-1} \cdot (1-A(\underline{\varrho})) d\underline{\varrho} \quad (2.3.6)$$

Diese Gleichung hat die gleiche Struktur wie (2.2.16).

In die Form der Endergebnisse geht wieder die Annahme über $p(\underline{r})$ ein. Wegen der Istropie der Flüssigkeiten wird $p(\underline{r}) = p(r)$ sein, also nur vom Abstand abhängen.

Wegen der Ähnlichkeit der Bewegungsmechanismen für Rotation und Translation wird für $p(r)$ eine Verteilung gewählt, die ⁽¹³⁾ sehr ähnlich (2.2.33) ist.

$$\begin{aligned} p(r) &= \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{r}{D^T \tau_T} \cdot e^{-\frac{r}{(D^T \tau_T)^{1/2}}} \quad (2.3.7) \\ \Rightarrow A(\underline{\varrho}) &= \frac{2\pi}{4\pi D^T \tau_T} \int_0^\infty \int_1^{-1} e^{-\frac{r}{(D^T \tau_T)^{1/2}}} e^{i r \varrho \cos \theta} r dr \cdot d(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{D^T \tau_T} \int_0^\infty e^{-\frac{r}{(D^T \tau_T)^{1/2}}} \cdot \frac{\sin r \varrho}{\varrho} dr \\ \Rightarrow A(\varrho) &= \frac{1}{1 + D^T \tau_T \varrho^2} \end{aligned}$$

Der Zeitterm in (2.3.6) lautet dann

$$\frac{t}{\tau_T} (1-A(\varrho)) = \frac{t}{\tau_T} \cdot \left(\frac{\varrho^2 D^T \tau_T}{1 + \varrho^2 D^T \tau_T} \right)$$

Damit hat man

$$\begin{aligned}
 F_S(\underline{k}, t) &= \frac{N}{(2\pi)^3} \int e^{i(\underline{k}-\underline{q})\underline{R}} e^{-\frac{t}{\tau_T} \frac{S^2 D^T \tau_T}{1 + S^2 D^T \tau_T}} d\underline{R} d\underline{q} \\
 &= N \int \delta(\underline{k}-\underline{q}) e^{-\frac{t}{\tau_T} \frac{D^T \tau_T}{1 + S^2 D^T \tau_T}} d\underline{q} \\
 F_S(k, t) &= N e^{-\frac{t}{\tau_T} \frac{k^2 D^T \tau_T}{1 + k^2 D^T \tau_T}} = N e^{-\frac{t}{\tau_T} \frac{k^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}}{1 + k^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}}} \quad (2.3.8)
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } D^T = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau_T} \quad , \quad \langle r^2 \rangle = \int r^2 p(r) d\underline{r} = 6D^T \tau_T$$

(2.3.8) ist formal sehr ähnlich (2.2.35). Ist die Sprungweite deutlich kleiner als das reziproke Impulsübertragsquadrat, bzw. das Drehimpulsbetragsquadrat, beobachtet man im Streuexperiment einen kontinuierlichen Diffusionsprozeß. Die Linienbreite (die zeitliche Fouriertransformierte von (2.3.8) bzw. (2.2.35)) wächst proportional zu k^2 bzw. $1(1+1)$. Im anderen Fall strebt die Linienbreite gegen einen Sättigungswert.

2.4. Die Distinct-Korrelationsfunktion $F_d(k,0)$

Die Schwerpunktskorrelation benachbarter Moleküle ist in den dichtgepackten Systemen wie Flüssigkeiten und Festkörpern eine stark variierende Funktion der Relativkoordinaten der Teilchen. In Einkristallen ist sie durch Angabe der Zellenbasis und der Translationseigenschaften des Gitters voll beschreibbar. In flüssigen Systemen leistet dies die radiale Verteilungsfunktion. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, im Abstand r von einem Teilchen ein anderes zu finden. Die räumliche Fouriertransformierte dieser Funktion ist gerade $F_d(k,0)+1=S_c(k)$. Diese Funktion beschreibt die Strukturmaxima, die bei Streuexperimenten beobachtet werden bei denen der Streuprozess kohärent ist und die verwendeten Wellenlängen gerade von der Größenordnung der Teilchenabstände sind. Eine analytische Funktion für $S_c(k)$ liefert das Percus-Yewick-Modell der harten Kugeln.

In dieses Modell gehen als Parameter nur die Teilchenzahldichte n und das von den Kugeln besetzte relative Volumen η ein.

$$\eta = \frac{\pi}{6} \cdot n \cdot \sigma_K^3 \quad n = \text{Teilchenzahldichte}$$

$$\sigma_K = \text{Kugeldurchmesser}$$

Der Strukturfaktor $S_c(k)$ ist in diesem Modell ⁽⁶⁾

$$S_c(k) = 1 / \left[1 + \frac{24\eta}{(1-\eta)^4} \cdot \left\{ \frac{(1+2\eta)^2}{(k\sigma_K)^3} (\sin k\sigma_K - k\sigma_K \cos k\sigma_K) \right. \right. \\ \left. \left. - 6\eta \frac{(1+\frac{\eta}{2})^2}{(k\sigma_K)^4} (-(k\sigma_K)^2 \cos k\sigma_K + 2 k\sigma_K \sin k\sigma_K + 2 \cos k\sigma_K - 2) \right\} \right] \quad (2.4.1)$$

$$+ \frac{\eta}{2} \frac{(1+2\eta)^2}{(k\sigma_K)^6} \left(-(k\sigma_K)^4 \cos k\sigma_K + 4(k\sigma_K)^3 \sin k\sigma_K \right. \\ \left. + 12(k\sigma_K)^2 \cos k\sigma_K - 24(k\sigma \sin k\sigma_K + \cos k\sigma - 1) \right) \Bigg]$$

Die Atomkoordinaten des Glycerinmoleküls sind aus einer (9) Röntgenstrukturanalyse von Glycerineinkristallen bekannt.

Aus ihr läßt sich die stark ellipsoide Form des Moleküls ablesen. Das Verhältnis von Längs- und Querachse ist annähernd 7 Å zu 3 Å. Die Verteilung der Schwerpunkte mit nur einem mittleren Kugelradius von 5 Å zu beschreiben, wie er sich aus der Dichte der Flüssigkeit ergibt, führte zu einem stark ausgeprägten Strukturmaximum, dessen Höhe die gemessene Höhe um das Mehrfache übertraf. Die Normierung von gemessener auf die berechnete Streuintensität wurde dabei in folgender Weise durchgeführt:

Bei größeren Streuwinkeln ist die Streuintensität nur vom individuellen Molekül abhängig. Kohärenzeffekte durch die Ortskorrelation benachbarter Moleküle verschwinden. In diesem Gebiet wurden die berechneten und die gemessenen Kurven gleichgesetzt und dann versucht, die totale Streuverteilung anzupassen. Mit einem Kugelradius ließ sich das totale Spektrum nicht beschreiben. Zum Erfolg führte die Anwendung einer quadratisch gewichteten Verteilung von Kugelradien.

$$S'_C(k) = \sum_i S_C(k) \cdot g(\sigma_i) \quad (2.4.2)$$

$g(\sigma_i)$ Wichtungsparameter mit $\sum_i g(\sigma_i) = 1$

Es wurden 10 Kugelradien zwischen 4.3 Å und 5.5. Å verwendet, wobei die kleineren Radien das höhere Gewicht erhielten. Dieser Wichtungsverlauf wurde angenommen, weil bei

Ellipsoiden die zu den kürzeren Hauptachsen korrespondierenden Berührungsflächen größer sind. Daß der Wichtungsverlauf als quadratisch angenommen wurde, findet seine Berechtigung nur im Erfolg des Ansatzes.

Das relative Kugelvolumen wurde konstant $\eta=0.5$ gesetzt. Das ist nahezu das relative Volumen von Kugeln in kubisch primitiver Packung.

2.5. Die Streufunktion $S(k, \omega)$

Einsetzen von (2.4.1), (2.3.8) und (2.2.35) in (2.1.11) und zeitliche Fouriertransformation liefert die totale Streufunktion $S(k, \omega)$ im Rahmen des Sears-Modells.

$$\begin{aligned}
 2\pi S(k, \omega) &= \int \sigma(k, t) e^{-i\omega t} dt = \\
 &= F_d(k, 0) \left(\sum_v f_v(k) j_0(kr_v) \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} N e^{-\frac{t}{\tau_T}} \frac{k^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}}{1 + k^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}} e^{-i\omega t} dt \\
 &+ N \sum_{\nu\mu} f_\nu(k) f_\mu(k) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(kr_\nu) j_l(kr_\mu) P_l(\cos\theta_{\nu\mu}) \\
 &\cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t} \left[\frac{1}{\tau_T} \frac{k^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}}{1 + k^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}} + \frac{1}{\tau_R} \frac{1(1+1) \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}}{1 + 1(1+1) \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}} \right] e^{-i\omega t} dt
 \end{aligned}
 \tag{2.5.1}$$

Das Integral in der **letzten** Zeile ist gleich der Faltung der Fouriertransformierten von $F_S(k, t)$ und $\Psi_S(k, t)$. Die einzelnen Transformationen ergeben

$$F_S(k, \omega) = \frac{2}{2\pi} \int_0^{\infty} F_S(k, t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_T/2}{\omega^2 + (\frac{\tau_T}{2})^2} \cdot N
 \tag{2.5.2}$$

$$\text{mit} \quad \Gamma_T = \frac{\epsilon}{\tau_T} \frac{\kappa \frac{2 \langle r^2 \rangle}{b}}{(1 + \kappa \frac{2 \langle r^2 \rangle}{6})}$$

$$\Psi_{s1}(k, \omega) = \frac{2}{2\pi} \int_0^\infty \Psi_{s1}(k, t) e^{-i\omega t} dt =$$

$$= \frac{1}{\hbar} \frac{\Gamma_1/2}{\omega^2 + (\frac{\Gamma_1}{2})^2} \cdot \sum_{\nu \mu} f_\nu(k) f_\mu(k) \cdot j_1(kr_\nu) j_1(kr_\mu) \cdot P_1(\cos \theta_{\nu\mu})$$

$$\text{mit} \quad \Gamma_1 = \frac{\epsilon}{\tau_R} \frac{1(1+1) \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}}{(1+1(1+1) \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6})} \quad (2.5.3)$$

Γ_T, Γ_1 sind die translatorischen und rotatorischen Halbwertsbreiten der durch die Bewegung der Moleküle verursachten lorentzförmigen Energieverteilungen der gestreuten Strahlung.

Der $l=0$ Term in (2.5.1) gibt

$$\begin{aligned} & N \sum_{\nu \mu} f_\nu(k) f_\mu(k) j_0(kr_\nu) j_0(kr_\mu) P_0(\cos \theta_{\nu\mu}) \int e^{-t \frac{\Gamma_T}{2} - i\omega t} dt \\ &= N \left(\sum_{\nu} f_\nu(k) j_0(kr_\nu) \right)^2 \int e^{-t \frac{\Gamma_T}{2} - i\omega t} dt \end{aligned}$$

Dieser Term ist bei Drehungen invariant.

Damit wird (2.5.1)

$$S(k, \omega) = N(F_d(k) + 1) F_s(k, \omega) \left(\sum_v f_v(k) j_0(kr_v) \right)^2 + N \sum_{l=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{sl}(k, \omega - \omega') F_s(k, \omega') d\omega' \quad (2.5.4)$$

$$\text{mit } F_d(k) + 1 = S_c(k) \quad (\text{s. (2.4.1)})$$

Wichtig ist weiterhin die energieintegrierte Form von $S(k, \omega)$ bzw. $\sigma(k, 0)$. Damit erhält man die Größe, die der Röntgenstreuung allein zugänglich ist. Denn die Linienbreite der Röntgenstrahlung ist mit $\Delta E \sim 1 \text{ eV}$ groß gegen alle hier behandelten Energien. Oder anders ausgedrückt ist die Zeitdauer der Beobachtung pro Streuprozess so kurz, daß die Flüssigkeit während dieser Beobachtung als statisch anzusehen ist. Man erhält

$$S(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(k, \omega) d\omega = \sigma(k, 0)$$

$$= N S_c(k) \left(\sum_v f_v(k) j_0(kr_v) \right)^2 + N \sum_{\nu\mu} f_\nu(k) f_\mu(k) \cdot \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l(kr_\nu) j_l(kr_\mu) P_l(\cos \theta_{\nu\mu}) \quad (2.5.5)$$

$$= N(S_c(k)-1) \left(\sum_v f_v(k) j_0(kr_v) \right)^2 + N \sum_{\nu\mu} f_\nu(k) f_\mu(k) j_0(kr_{\nu\mu}) = S_{c,c} + S_{c,s} \quad (2.5.6)$$

mit $r_{v\mu} = |\underline{r}_v - \underline{r}_\mu|$, $S_{cd} = \text{distinct-Anteil}$,
 $S_{cc} = \text{self-Anteil}$.

Die letzte Gleichung (2.5.6) ist ein einfacher Ausdruck, um die gesamte gestreute Intensität zu beschreiben, während (2.5.5) erlaubt, die Beiträge der einzelnen l-Terme Ψ_{sl} zur gesamten Streuintensität zu untersuchen. Die energetischen Verbreiterungen ergeben sich als Summe aus translatorischer Verbreiterung plus der Summe der Faltungen aus translatorischer und rotatorischer Verbreiterung.

Im Falle von verschwindender translatorischer Bewegung bzw. rotatorischer Bewegung sehen die Streufunktionen folgendermaßen aus:

a) keine Rotation $\mathcal{L}^R = 0$, $\tau_T = \infty$, $\langle \varepsilon^2 \rangle = 0$

$$\Psi_{ls}(k, \omega) = \Psi_{ls}(k) \delta(\omega)$$

$$S(k, \omega) = N \left[(S_c(k) - 1) \left(\sum_v f_v(k) j_0(kr_v) \right)^2 + \right. \\ \left. + \sum_{v\mu} f_v(k) f_\mu(k) j_0(kr_{v\mu}) \right] F_s(k, \omega) \quad (2.5.7)$$

Für große k gilt $S_c(k) \rightarrow 1$ und

$$S(k, \omega) \rightarrow N \sum_{v\mu} f_v(k) f_\mu(k) j_0(kr_{v\mu}) \cdot F_s(k, \omega) \quad (2.5.8)$$

Die Streuung hängt nur noch vom individuellen Molekül ab. Es tritt eine einzelne Lorentzlinie für die quasielastische Verbreiterung auf.

b) keine Translation $D^T = 0$, $\tau_T = \infty$, $\langle r^2 \rangle = 0$

$$F_{\varepsilon}(k, \omega) = \delta(\omega)$$

$$S(k, \omega) = N \left(\sum_v f_v(k) j_0(kr_v) \right)^2 S_c(k) \delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} \Psi_{ls}(k, \omega)$$

(2.5.9)

Für große k ändert sich nichts an der Struktur der Gleichung. Es tritt eine unverbreitete Linie auf und eine verbreiterte Linie, die rein das rotatorische Verhalten widergibt.

Inwieweit die verbreiterte Linie durch eine einfache Lorentzlinie beschrieben werden kann, hängt davon ab, wie weit man sich dem Grenzfall

$$\Gamma_1 = \frac{2}{\tau_R}$$

genähert hat.

2.6. Vibrationen, Librationen

Bisher wurde nur der Einfluß diffusionsartiger Prozesse auf die Verteilung der Streuintensität diskutiert. Dabei hatte der translatorische Anteil den Effekt, die gesamte gestreute Intensität energetisch zu verbreitern (2.5.4.) Dies folgte aus der räumlichen Ungebundenheit der translatorischen Bewegung und der angenommenen Schwingungsfreiheit dieses Zustandes. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül nach einem Schritt wieder in seine alte Lage zurückkehrt, wurde als nicht größer angenommen, als daß es irgendwo anders hinspringt (s. 2.3.2). Das Zulassen dieser Möglichkeit (des Rücksprungs) würde Seitenbänder in der Energieverteilung produzieren und die zentrale Linie in ihrer Intensität reduzieren. Die Breite dieser Seitenbänder wäre reziprok zur Häufigkeit der Wiederkehr in die Ausgangslage. Die rotatorische Bewegung der Moleküle ist räumlich gebunden und wie (2.5.4) zeigt, verbreitert sie nur einen Teil der gesamten Streuintensität. Wäre die rotatorische Bewegung von der Art, daß Drehungen um $2\pi n$ ($n \gg 1$) eine deutliche Wahrscheinlichkeit hätten, dann würden auch in diesem Fall Seitenbänder in der Energieverteilung entstehen. Der Abstand zur zentralen Linie würde die Drehgeschwindigkeit angeben, während die Breite die Zahl der Drehungen und damit die Dämpfung widerspiegeln würde. Im Rahmen dieser Arbeit werden die eben geschilderten Möglichkeiten schwingungsartiger Zustände zusammen mit den Librationen und intramolekularen Vibrationen integral durch das Einführen eines gemeinsamen Debye-Waller-Faktors (DWF) erfaßt.

$$f_{\text{DWF}} = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (2.6.1)$$

$\langle x^2 \rangle$ ist dann als das über alle nicht-diffusiven Bewegungsformen gemittelte Auslenkungsquadrat aufzufassen.

Weiterhin wird angenommen, daß keine Korrelationen zwischen den Vibrationen verschiedener Moleküle existiert, und daß sie durch ein Einsteinmodell beschrieben werden können.

Unter diesen Annahmen kann man nun den Verlauf von inelastischer und quasielastischer Intensität angeben und von den Ergebnissen des Experiments her überprüfen, ob die Annahme vollständig unkorrelierter, hochfrequenter vibratorischer Moden seine Berechtigung hatte.

Es wird dann die totale Intensität I_{tot} (s.(2.5.4) und (2.5.6))

$$I_{\text{tot}} = f_{\text{DWF}} S(k) + (1-f_{\text{DWF}}) S_{\text{CS}} \quad (2.6.2)$$

quasielastischer	inelastischer
Anteil	Anteil, rein inkohärent

$$= f_{\text{DWF}} S_{\text{cd}} + f_{\text{DWF}} S_{\text{CS}} + (1-f_{\text{DWF}}) S_{\text{CS}} = f_{\text{DWF}} S_{\text{cd}} + S_{\text{CS}}$$

Das Verhältnis von quasielastischer zu totaler Intensität wird

$$f_m = f_{\text{DWF}} \cdot \frac{S(k)}{f_{\text{DWF}} \cdot S_{\text{cd}} + S_{\text{CS}}} = f_{\text{DWF}} \frac{S(k)}{I_{\text{tot}}} \quad (2.6.3)$$

Das Gegenteil, der Fall der totalen Korrelation der Vibrationen ist jetzt leicht anzugeben. In diesem Fall schwingen alle Moleküle des Systems fest in Phase. Dann ist

$$I_{\text{tot}} = f_{\text{DWF}} S(k) + (1-f_{\text{DWF}}) S(k) \quad (2.6.4)$$

quasielastischer	inelastischer Anteil
Anteil	rein kohärent

$$f_m = f_{\text{DWF}} \quad (2.6.5)$$

In diesem Fall mißt man also bei jedem k direkt f_{DWF} als Verhältnis von quasielastischer zu totaler Intensität, während im ersten Fall noch eine Modulation mit $\frac{S(k)}{f_{DWF} S_{cd} + S_{cs}}$ hinzukommt.

Der letzte Falle hat physikalsich sicherlich kein Bedeutung, kann aber als Grenzwert dienen, der nie erreicht werden darf.

3. Experimentelle Anordnung und Durchführung der Messungen

Der experimentelle Aufbau zur Durchführung der hier vorgestellten Messungen ist im Prinzip einer konventionellen Röntgen-Streuapparatatur sehr ähnlich. Er besteht im wesentlichen aus einem Horizontalgoniometer, auf dessen Zentralachse die Probenkammer montiert ist, einer kollimierten Strahlungsquelle und einem zweifach energiedispersivem kollimierten Detektorsystem.

Die Strahlungsquelle ist eine starke radioaktive Mößbauerquelle, die auf dem schwenkbaren Arm des Goniometers montiert ist. Zur Modulation der Primärenergie kann sie durch einen elektromechanischen Antrieb periodisch bewegt werden. Die Bewegung ist in Richtung der Verbindungslinie von Quelle und Zentralachse.

Das Detektorsystem besteht aus einem Mößbauerabsorber und einer Si(Li)-Diode plus nachgeschalteter Elektronik. Die Diode dient zum Nachweis der Photonen, die nach dem Streuprozess den Absorber passiert haben. Außerdem dient sie zur Diskriminierung aller Photonen, die nicht dem Mößbauerübergang in der Quelle entsprechen und somit nur Untergrund produzieren würden. Die Energieauflösung von .3keV bei 14.4keV, der hier verwendeten Mößbauer- γ -Energie, reduziert natürlich auch den kontinuierlichen Untergrund, erlaubt aber außerdem eine direkte Messung des Comptonanteils, wenn auch nur bei größeren Winkeln als denen, die im Experiment benutzt wurden. Der Absorber ist im Bereich von 10^{-7} eV energiedispersiv. Der resonanzfähig verbliebene Teil der Photonen nach der Streuung an der Probe führt in dem stark angereicherten Absorber zu einer sehr effektiven Absorption.

Ein Prinzipschaltbild der Meßanordnung zur Bestimmung quasielastischer Verbreiterungen liefert Abb.1 .

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Einzelteile der Apparatur, und es wird die Methode angegeben, wie aus den Meßspektren die relevanten Parameter, nämlich quasielastische Verbreiterung, quasielastische und inelastische Intensitäten, bestimmt wurden.

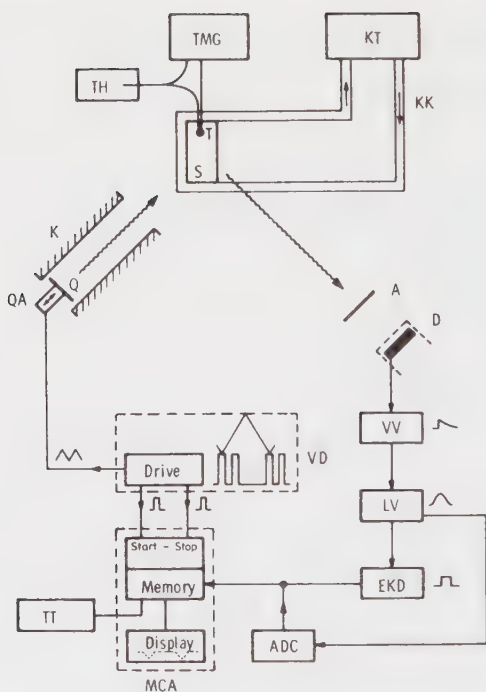


Abb. 1. Meßanordnung zur Bestimmung quasielastischer Verbreiterungen gestreuter Mößbauerstrahlung.

S	Streukammer	A	Absorber
T	Thermoelemente	D	Detektor
TH	Nullpunktthermostat	VV	Vorverstärker
TMG	Temperaturmeßgerät	LV	Hauptverstärker
KI	Kühlthermostat	EKD	Einkanaldiskriminator
KK	Kühlkreislauf	ADC	Analog-Digital-Wandler
Q	Quelle	MCA	Vielkanalanalysator
QA	Quellenantrieb	TI	Datenausgabe
K	Quellenkollimator	VD	Dreiecksgenerator

3.1. System Quelle-Absorber

Die Wahl der Mößbauerquelle wurde durch zwei Forderungen bestimmt. Sie sollte möglichst klein sein, um eine gute Winkelauflösung zu ermöglichen, und sie mußte möglichst stark sein, um die Zählzeit in Grenzen zu halten. Die letzte Forderung ist deckungsgleich mit der Forderung nach einem möglichst hohen DWF der Quelle. Weiterhin sollte es eine Einlinienquelle sein, um den Effekt pro Linie möglichst hoch zu halten. Dies ist keine prinzipiell notwendige Forderung, erleichtert aber die Analyse. (Die Zahl der Systemparameter wird reduziert.) Die beste erhältliche Quelle, die diesen Forderungen weitgehend entsprach, war eine 250 mCi starke, $1 \times 6 \text{ mm}^2$ große ^{57}Co -Quelle. Das radioaktive Kobalt war in eine Matrix aus Rhodium (5 μ) eindiffundiert. Der DWF der frischen Quelle lag bei $f_Q = .74$. Diese Quelle wurde vom Radio-Chemical-Centre Amersham bezogen und konnte ungefähr ein Jahr benutzt werden. Dann hatte sich durch den radioaktiven Zerfall und die sich ausbildende Selbstabsorption (^{57}Fe entsteht ja als Zerfallsprodukt) die Intensität und der Effekt der Quelle soweit verringert, daß die Zählzeiten zu lang wurden. Während der Benutzungsdauer der Quelle wurde diese laufend überprüft.

Die Absorber hatten folgenden Forderungen zu genügen: Geringe Absorption der Mößbauer-Linie durch Photoeffekt; hohe resonante Absorption; Breite der Absorptionslinie (je nach Meßbereich) mindestens die dreifache Breite der Quellenlinie (schwarzer Abs.). Und es sollte ein Einlinienabsorber sein, eine Forderung aus demselben Grund wie schon für die Quelle erwähnt. Jede der beiden ersten Forderungen ist für sich allein ohne Schwierigkeiten realisierbar. Beide zusammen schließen sich aus. Denn Photoabsorption findet in der Hülle des Atoms statt und resonante Mößbauer-Absorption im Kern, Wirkungsquerschnitte desselben Atoms liegen auch im günstigsten Fall eines Absorbers aus nichtmagnetischem reinem ^{57}Fe

in Konkurrenz.

$$\sigma_{\text{photo}} = 0.9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (7) \text{ für Fe bei 14.4keV}$$

$$\sigma_{\text{Mössb.}} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (14) \text{ für } ^{57}\text{Fe} \text{ Mössbauer Absorption.}$$

Durch den großen Wirkungsquerschnitt für resonante Kern- γ -Absorption der 14.4keV Strahlung des ^{57}Fe -Isotops gegenüber der Photoabsorption dieser Energie für eine ganze Reihe von Elementen, ist es nicht besonders schwierig, einen sehr vernünftigen Kompromiß zwischen Kern- und Hüllenabsorption zu schließen. Die beiden benutzten Absorber absorbierten durch den Hüllenphotoeffekt zwischen 10 und 30% der 14.4keV-Linie aber ca. 95% der resonanten Kern- γ -Strahlung. Sie kamen den Anforderungen von sog. "schwarzen" Absorbern sehr nahe.

Ein Absorber bestand aus Edelstahl (SST) und enthielt $1.0 \text{ mg } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$. Der andere bestand aus einer Mischung von $\text{Li}_3(\text{FeF}_6)$ und $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ und war beladen mit $8 \text{ mg } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$ (BA). Die Mischung war fein pulverisiert und mit BeO gemischt. Beide produzierten unterschiedlich breite Einlinienspektren, die nicht durch einzelne Lorentzlinien angepaßt werden konnten. Der BA (breiter Absorber) erzeugte sein Absorptionsprofil aus einer Überlagerung von 3 Linien: $(\text{NH}_4)_3(\text{FeF}_6)$ erzeugt eine Quadrupolaufspaltung von $\sim 1.6 \text{ mm/sec}$, $\text{Li}_3(\text{FeF}_6)$ hat eine Einzellinie, die genau zwischen die beiden Quadrupollinien paßt. Ist die effektive Dicke des Absorbers hoch genug, dann sind diese drei Linien so verbreitert, daß sie eine einzige breite Linie erzeugen (s. Abb. 2) Der SST (stainless steel) hatte dagegen eine um einen Faktor 2.5 schmalere Absorptionslinie, war aber durch seine hohe Beladung mit ^{57}Fe auch wesentlich breiter als der natürlichen Breite von 0.1 mm/sec entspricht (s. Abb. 3).

Die Breiten der Absorber waren für sich alleine aber auch nicht von Bedeutung. Die Systemlinienform, die von Quelle und Absorber gemeinsam erzeugt wurde, war die interessante

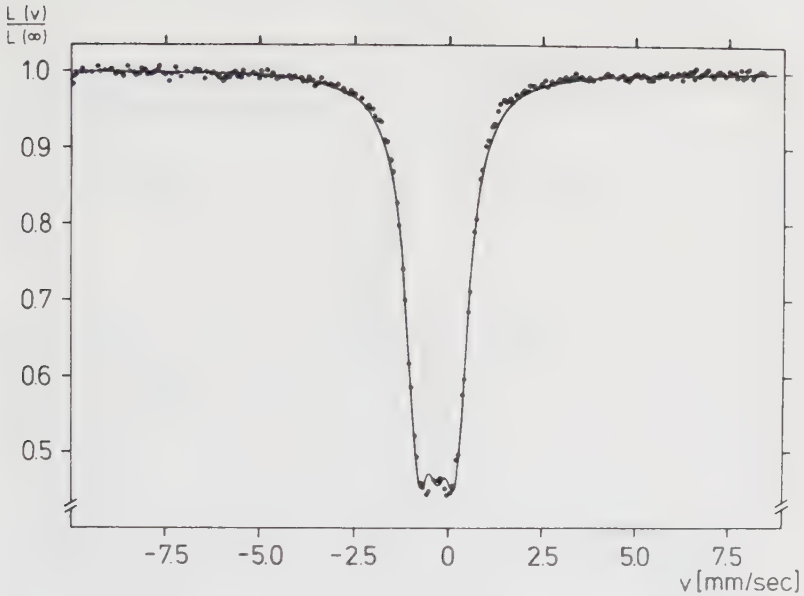


Abb.2. Ammonium-Lithium-Fluoroferrat-Absorber (BA)

Chemische Zusammensetzung: $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + \text{Li}_3\text{FeF}_6$

^{57}Fe -Anreicherung : 8 mg/cm^2

Photoabsorption 14.4 keV : 30 %

Systemparameter der Quellen-Absorber(BA)-Kombination

Effekt der Quadrupollinien	: 0.49
Effekt der Einzellinie	: 0.29
FWHM der Quadrupollinien	: 0.75 mm/sec
FWHM der Einzellinie	: 0.87 mm/sec
Lage der Quadrupollinien	: -0.77 mm/sec
Lage der Einzellinie	: -0.28 mm/sec

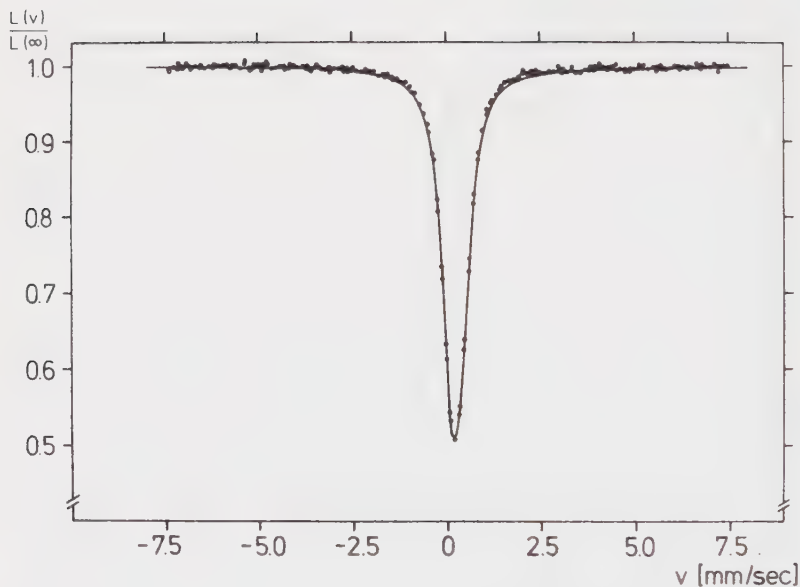


Abb.3. Edelstahlabsorber (SST)

^{57}Fe -Anreicherung : 1 mg/cm^2

Photoabsorption 14.4 keV : 10 %

Systemparameter der Quellen-Absorber(SST)-Kombination

Effekt der Quadrupollinien : 0.42

FWHM der Quadrupollinien : 0.47 mm/sec

Lage der Quadrupollinien : 0.06 mm/sec

0.32 mm/sec

Größe. Dieses Linienprofil wird beim Streuprozess in Fläche und Breite geändert, und diese Änderung war dann zu bestimmen.

Darstellung der Linienform

Die gemessenen Energiespektren sind das Ergebnis einer zweifachen Faltung

$$L = \overset{\text{---}}{\underset{\text{---}}{Q \cdot S \cdot T}} \quad (3.1.1)$$

Das Ergebnis L ergibt sich dabei in folgender Weise. Aus der Quelle trifft eine Strahlung der Energie $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ auf die Probe. Dieser Primärstrahl hat einen resonanzfähigen Anteil f_Q und einen nichtresonanzfähigen Anteil $(1-f_Q)$. Seine Gesamtintensität sei I_Q . Der nichtresonanzfähige Anteil entsteht durch Ankopplung von Phononen in der Quelle. Dieser Anteil hat eine um 5 Größenordnungen breitere Energieverteilung als der Anteil f_Q und kann deshalb nicht mehr resonant absorbiert werden.

Die Energieverteilung des resonanzfähigen Anteils der Primärstrahlung ist in guter Näherung (Hersteller Protokoll) eine Lorentzkurve der Breite Γ_Q . Bewegt man die Quelle mit der Geschwindigkeit v_0 , so erhält man für die Energieverteilung

$$Q(v_0, v) = I_Q \left[1 - f_Q + \frac{f_Q}{\pi a_Q} \cdot \frac{a_Q^2}{(v - v_0)^2 + a_Q^2} \right] \quad (3.1.2)$$

$$a_Q = \frac{\Gamma}{2} \frac{c}{E_0} \quad ; \quad v = \frac{\hbar c}{E_0} \Delta \omega$$

Die Energie ist durch die entsprechenden Dopplergeschwindigkeiten ausgedrückt.

Die Linie ist also um die Energie $\frac{v_0}{c} E_0$ verschoben und hat um diesen neuen Mittelwert $E_0 (1 + \frac{v_0}{c})$ eine Verteilung, die durch

$\frac{\Gamma}{2} = \frac{E_0}{c} a_Q$ beschrieben wird. Die Energie- bzw. Geschwindig-

keitsabhängigkeit des nichtresonanzfähigen Anteils ist im interessanten Bereich von v_0 konstant und ansonsten ohne Belang, da er nur integral erfaßt werden kann.

Es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Q(v_0, v) dv = I_Q \quad (3.1.3)$$

unabhängig von v_0 .

Dabei ist es gleich, ob über v oder v_0 integriert wird, da nur die Differenz eingeht, und v_0 endlich ist.

Die Strahlung trifft die Probe und wird gestreut. Der relative Streuquerschnitt sei σ_S , der quasielastische Anteil davon sei f_S , die quasielastische Verbreiterung sei wieder lorentzförmig mit der halben Halbwertsbreite a_S , der Rest über ein sehr breites Energieband verteilt.

Damit hat der Streuquerschnitt folgende Form

$$S(v) = \sigma_S (1 - f_S + \frac{f_S}{\pi a_S} \cdot \frac{a_S^2}{v^2 + a_S^2}) \quad (3.1.4)$$

Dieser Streuquerschnitt faltet mit der Energieverteilung der Primärstrahlung, und man erhält das gestreute Spektrum $\widehat{Q} S$.

$$\begin{aligned} \widehat{Q} S(v_0, v) &= I_Q \cdot \sigma_S \left[(1 - f_Q) + (1 - f_S) f_Q + \right. \\ &\quad \left. \frac{f_Q f_S}{\pi^2 a_Q a_S} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a_Q^2 a_S^2}{[(v' - v_0)^2 + a_Q^2]} \cdot \frac{1}{[(v - (v' - v_0))^2 + a_S^2]} dv' \right] \\ &= I_Q \cdot \sigma_S \left[1 - f_S f_Q + \frac{f_Q f_S}{\pi (a_Q + a_S)} \cdot \frac{(a_Q + a_S)^2}{(v - v_0)^2 + (a_Q + a_S)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Dieses Spektrum mit der Gesamtintensität $I_Q \cdot \sigma_S$ trifft auf den

ruhenden Absorber. Der wird am einfachsten durch seine Transmissivität $T(v)$ beschrieben.

$$T(v) = \left[1 - D \cdot \frac{a_A^2}{(v-v_A)^2 + a_A^2} \right] \cdot B \quad (3.1.6)$$

v_A = Isomerieverschiebung der Absorberlinie gegen die ruhende Quelle.

B = Photoabsorption = $e^{-\mu x}$

Photonen aus der Quelle, die eine Energie $E_0(1 + \frac{v_A}{c})$ haben, werden mit einer Wahrscheinlichkeit D ($D \approx 1$) absorbiert. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist wieder als lorentzförmig angenommen. Die halbe Breite der Absorberlinie in Geschwindigkeiten ausgedrückt ist a_A . B gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Photon nicht durch den Hüllenphotoeffekt absorbiert wird.

Die Zählrate im γ -Detektor hinter dem Absorber als Funktion der Quellengeschwindigkeit v_0 wird dann durch die Faltung von $\widehat{Q \cdot S}$ mit $T(v)$ beschrieben (s. 3.1.1). Für Geschwindigkeiten v_0 , die groß gegen v_A und alle auftretenden Breiten sind, wird

$$L(\infty) = I_Q \cdot \sigma_S \cdot B.$$

Für die inelastische Intensität gilt dies natürlich für alle Geschwindigkeiten

$$L(v)_{\text{inel.}} = I_Q \cdot \sigma_S \cdot B \cdot (1 - f_S f_Q).$$

Nur die quasielastische Linie wird noch einmal um die Absorberbreite verbreitert. Insgesamt ergibt sich

$$\begin{aligned} L(v_0) &= \widehat{Q \cdot S} T = \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{Q \cdot S} (v-v_0) T(v) dv \\ &= I_Q \cdot \sigma_S \cdot B \cdot (1 - f_S f_Q + f_S f_Q + \\ &\quad - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_S f_Q D}{\pi (a_S + a_Q)} \cdot \frac{a_A^2 (a_S + a_Q)^2}{[(v-v_0)^2 + (a_S + a_Q)^2] [(v-v_A)^2 + a_A^2]} dv) \end{aligned}$$

damit hat man

$$L(v_0) = Z_\infty \left(1 - \frac{f_Q f_S D a_A}{(a_A + a_Q + a_S)}\right) \cdot \frac{(a_A + a_Q + a_S)^2}{(v_0 - v_A)^2 + (a_A + a_Q + a_S)^2} \quad (3.1.7)$$

mit $Z_\infty = I_Q \sigma_S \cdot B$ maximale Zählrate bei $v_0 \gg a_Q, a_S, a_A, v_A$

und $L(v_A) = Z_\infty \left(1 - \frac{f_Q f_S D a_A}{(a_A + a_Q + a_S)}\right)$ maximale Erniedrigung der Zählrate bei $v_0 = v_A$.

Quelle und Absorber bilden zusammen das Meßsystem. Deshalb werden folgende Größen zusammengefaßt

$$f_Q D = D_t$$

$$a_Q + a_A = a_t$$

Dies eingesetzt in (3.1.7) ergibt

$$L(v_0) = Z_\infty \left(1 - f_S D_t \left(1 - \frac{a_Q}{a_t}\right)\right) \cdot \frac{a_t (a_t + a_S)}{(v_0 - v_A)^2 + (a_t + a_S)^2} \quad (3.1.8)$$

Ist der Streuer beliebig hart, d.h. $f_S = 1$; $a_S = 0$, so folgt

$$L(v_0) = Z_\infty \left(1 - D_t \left(1 - \frac{a_Q}{a_t}\right)\right) \cdot \frac{a_t^2}{(v_0 - v_A)^2 + a_t^2} \quad (3.1.9)$$

Diese Gleichung hat 4 unbekannte Parameter, D_t, a_t, a_Q, v_A . Z_∞ ist ein trivaler Parameter, der sich aus der Zählrate bei hoher Quellengeschwindigkeit leicht bestimmen läßt. Die Anpassung einer Lorentzkurve liefert aber nur 3 Parameter, nämlich Schwerpunkt, Höhe und Breite. Andererseits gehen D_t und a_Q nur in der Kombination $D_t \left(1 - \frac{a_Q}{a_t}\right)$ in (3.1.8) ein, so daß man $D_t \cdot \left(1 - \frac{a_Q}{a_t}\right)$ durch eine Art effektiver Transmissivität D'_t ersetzen kann. Auf die Bestimmung der quasielastischen Werte f_S und a_S wirkt sich die Unkenntnis der Quellenbreite

nicht aus.

Da die gemessenen Systemspektren wegen der Absorberlinienform (s. Abb. 2, 3) nicht durch eine einzelne Lorentzlinie beschrieben werden konnten, wurde eine Summe von zwei (SST) bzw. drei (BA) Lorentzlinien verwendet. Das erzeugt auch keine Fehler in der Bestimmung der quasielastischen Parameter, da die Faltung von Summen von Funktionen gleich der Summe der Faltungen ist (Distributivgesetz). Es galt also eine Folge von D'_{tn} , a_{tn} und v_{An} zu finden, die die gemessenen Verteilungen ausreichend genau beschrieb. Außerdem muß ein separat zu bestimmender Untergrund (kontinuierlicher und Compton-Untergrund) mit erfaßt werden. (3.1.8) lautet also endgültig

$$L(v) = Z_{\infty} \cdot (1 - f_S \sum_{n=1}^N D'_{tn} \frac{a_{tn}(a_{tn} + a_S)}{(v - v_{An})^2 + (a_{tn} + a_S)^2}) + U \quad (3.1.10)$$

U = Summe aus kontinuierlichem und Compton-Untergrund.

Messung der Systemparameter

Die Vorschrift zur Messung der Systemlinienform besteht darin, ein Streusystem zu finden, das die Eigenschaften $f_S=1$ und $a_S=0$ hat. Die Eigenschaften hat jedes Streusysteme unter dem Streuwinkel $\theta = 0^\circ$, d.h. bei Vorwärtsstreuung. Dieses Verfahren schied hier aus. Die Quelle strahlt direkt in den Detektor. Durch die hohe Aktivität der Quelle war dann keine Messung mehr möglich. Der Detektor war "verstopft".

Die bessere Methode ist Braggstreuung. LiF ist sehr hart, und gute Einkristalle sind erhältlich, die entlang Flächen hoher Symmetrie spaltbar sind. Setzt man eine solche Spaltfläche in die Drehachse des Goniometers anstelle der Probenkammer, so findet man ohne großen Aufwand Braggreflexe niedriger Ordnung und damit ausreichender Intensität bei verschwindend kleinem inelastischem Anteil ($1-f_S$). Die elastische Streuung an Einkristallen erfüllt sicher die Bedingung $a_S=0$.

Es gibt keine meßbare Diffusion in diesem System bei 300K. Die Streuung beim Impulsübertrag eines reziproken Gittervektors ist streng elastisch.

Es gibt aber Phononen im Kristallgitter und damit eine inelastische Intensität, die ein $f_S < 1$ zur Folge haben könnte. Diesen inelastischen Beitrag kann man nicht völlig unterdrücken, man kann ihn aber so klein machen, daß er nicht mehr die Anpassung der Systemparameter beeinflusst. Drei Dinge fördern diesen Effekt. Erstens ist ein harter Kristall (hohe Debye-Temperatur) zu wählen, z.B. LiF. Das bedeutet ein kleines Schwingungsquadrat und damit einen großen DWF. Zweitens messe man in einem Reflex möglichst niedriger Ordnung. Das erhöht die elastische Intensität und den DWF ($f_{LiF} = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$). Drittens halte man den Raumwinkel, in den gestreut wird, so klein wie möglich. Das verringert die inelastische Intensität während die elastische ungeändert bleibt. Die inelastische Intensität in der Nähe der Braggreflexe wird im wesentlichen durch die akustischen Moden bestimmt. Diese Moden haben dort eine annähernd lineare und isotrope ω - k -Relation, deren Anstieg durch die Schallgeschwindigkeit bzw. Debye-Temperatur Θ_D festgelegt ist. Das wiederum bedeutet, daß die Phononenbesetzungszahl und damit die inelastische Streuintensität mit $1/q^2$ geht (q meint jetzt, den auf den reziproken Gittervektor reduzierten Impuls des Phonons). Ist das durch die Streugeometrie festgelegte "beleuchtete" Volumen in Näherung eine Kugel mit Radius q_R , dann ist die totale inelastische Intensität

$$I_{i,l} = \frac{q_R}{q_B} \cdot I(h,k,l) (1-f_{LiF})$$

q_B ist der Radius der Brillouin-Zone um den Reflex (h,k,l) , $I(h,k,l)$ ist die totale Streuintensität dieser Zone.

f_S wird dann

$$f_S = f_{LiF} / \left[\left(\frac{q_R}{q_B} (1-f_{LiF}) \right) + f_{LiF} \right]$$

Es wurde im (200)-Reflex eines LiF-Einkristalls gemessen ($\theta = 12.5^\circ$).

Aus der Kenntnis von Debye-Temperatur und Streugeometrie ergab sich ein inelastischer Kristallanteil von $< 1\%$. -
Genauer

$$f_S = 0.993(5)$$

Dabei wurde benutzt $f_{\text{LiF}}(200) = 0.93$ aus $\theta_D = 690\text{K}$ und $T=300\text{K}$

und ein Verhältnis $\frac{q_R}{q_B} = 0.1$.

Die Bestimmung von q_R wird im Abschnitt über die Streugeometrie genauer geschildert. f_S liegt also sehr nahe bei eins, so daß Fehler in der Abschätzung des beleuchteten Volumens nur von geringem Einfluß sind.

Der Untergrund ist rein kontinuierlich, Compton-Anteile sind vernachlässigbar. Er läßt sich somit ohne Schwierigkeiten durch eine Pulshöhenanalyse der gestreuten Strahlung bestimmen.

Abb. 2 und Abb. 3 geben Computeranpassungen nach (3.1.10) für die beiden Absorber wieder. Die gewonnenen Systemparameter sind in die Abbildungen miteingetragen. Für den BA wurden drei Lorentzlinien benötigt, um eine gute Anpassung der Systemlinienform zu erreichen, während der SST mit zwei Lorentzlinien ausreichend genau dargestellt werden konnte. Diese Messungen wurden ungefähr alle 4 Wochen wiederholt, um die Einflüsse der Selbstabsorption auf den Quellenfaktor f_Q und die Quellenbreite a_Q (also auf die D'_{tn} und a_{tn}) unter Kontrolle zu halten. Für die dazwischenliegenden Zeiträume konnte dann linear interpoliert werden, um die aktuellen Systemparameter für die Messungen der quasielastischen Verbreiterungen zu erhalten.

Der Geschwindigkeitsbereich der bewegten Quelle wurde immer so groß gewählt, daß er die totale Linienbreite mindestens um einen Faktor 5 übertraf. Bei der maximalen Geschwindigkeit war die Zählrate dann praktisch durch $Z_\infty + U$ bestimmt. Hält

man diese Bedingung nicht ein, dann kann einem die Fitprozedur geschwindigkeitsbereichsabhängige Systemparameter liefern. Das liegt an der unvollkommenen theoretischen Beschreibung des Spektrums und an den statistischen Fehlern der Kanalinhalte sowie an der Korrelation der Systemparameter. Die Geschwindigkeitseichung des Quellenantriebs geschah konventionell mit Hilfe der Hyperfeinaufspaltung in natürlichem ^{57}Fe -Metall. An Stelle der Systemabsorber kam ein Absorber aus natürlichem Eisen-Metall. Die sehr genau bekannten Abstände der Hyperfeinkomponenten

$\Delta v = 2,244 \text{ mm/sec}$ im angeregten Zustand

$$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$$

$\Delta v = 3.924 \text{ mm/sec}$ im Grundzustand

$$\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$$

machen eine einfache Justierung der Geschwindigkeitsbereiche möglich und erlauben gleichzeitig eine Überprüfung der Linearität des Antriebs. Es wurde eine dreiecksförmige Geschwindigkeitsvariation gewählt, so daß die entstehenden Doppelspektren linear in der Energieverschiebung waren.

3.2. Proben und Probenhalterungen

Das Probenmaterial war doppelt destilliertes, wasserfreies Glycerin (Hersteller: Roth). Der Wassergehalt wurde durch Messung des Brechungsindex kontrolliert. Es ergab sich ein Wassergehalt von $< 0.2\%$. Daraufhin wurde auf eine weitere Trocknung verzichtet. Das Einfüllen des Glycerins in die Probenkammer wurde in einer Glove-Box in trockener Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Glycerin ist stark hygroskopisch und nimmt sehr rasch Wasser aus der Luft auf. Der Wassergehalt in der Probe wurde nach Beendigung einzelner Meßreihen ständig wieder überprüft. Denn ein Leckwerden der Kammer und damit ein Ansteigen des Wassergehalts in der Probe hatte einen starken Effekt auf die quasielastischen Verbreiterungen. Die Diffusion ist mit Wasser als "Schmiermittel" deutlich größer.

Die Probenkammer hatte folgenden Anforderungen zu genügen:

1. Minimale Streuung und Absorption durch das Material der Kammer.
2. Großer zugänglicher Streuwinkelbereich.
3. Größtmögliche Streuintensität unanhängig vom Streuwinkel bei konstantem Raumwinkel.
4. Kontrollierbare und reproduzierbare Temperatur des Probenmaterials bei niedrigstem Temperaturgradienten.
5. Überwachungsmöglichkeit des Probenmaterials hinsichtlich möglicher Kristallisation in der unterkühlten Phase.
6. Schutz des hygroskopischen Glycerins vor Wasseraufnahme.

Die ersten drei Punkte waren am günstigsten durch die Wahl der symmetrischen Laue-Anordnung zu optimieren. Dabei sind Ein- und Austrittsfläche von Primär- bzw. Streustrahl die planparallelen Seiten des Streuers. Symmetrisch ist die Anordnung dann, wenn der Impulsübertragsvektor parallel zu diesen Begrenzungsflächen ist. Weiterhin müssen die Begrenzungs-

flächen groß gegen die Auftrefffläche des Primärstrahls sein. Der Abstand zwischen den Begrenzungsflächen, also die Dicke des Streuers, muß gleich dem reziproken linearen Photoabsorptionskoeffizienten von Glyzerin für Photonen der Energie $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ sein.

Diese Bedingungen ergeben sich aus folgender Überlegung: Die gestreute Intensität ist proportional zum bestrahlten Volumen mal der Photoabsorption, die Primär- und Sekundärstrahl in der Probe erleiden. Ist d die Dicke des Streuers und θ der Streuwinkel, so ergibt sich die gestreute Intensität zu

$$I_{\text{Lade}} \propto \frac{S \cdot d}{\cos \theta} \cdot \exp\left(-\frac{\mu \cdot d}{\cos \theta}\right) \quad (3.2.1)$$

S = Querschnittsfläche des Primärstrahls
 μ = linearer Photoabsorptionskoeffizient
 $= 2 \text{ cm}^{-1}$ für Glyzerin.

Das Maximum dieser Kurve ergibt sich für ein $d = \cos(\theta)/\mu$. Wählt man $d = 1/\mu$, dann sinkt dieser Maximumwert über einen θ -Bereich von 0 bis 20° nur um 1% . Die gestreute Intensitätsverteilung bildet also in diesem Bereich unverzerrt (von Geometrieverbreiterungen sei hier abgesehen) den Strukturfaktor ab. Und das bei 75% der maximal erreichbaren Intensität. Denn in der symmetrischen Bragganordnung ergibt sich eine etwas höhere Intensität. Diese Anordnung ist dadurch gekennzeichnet, daß Ein- und Austrittsfläche für Primär- und Sekundärstrahl identisch sind. Hier ergibt sich für eine endliche Dicke d des Streuers und wieder symmetrischer Aufstellung

$$I_{\text{Bragg}} \propto \frac{S}{2\mu} \cdot (1 - \exp(-\frac{2\mu d}{\sin(\theta)})) \quad (3.2.2)$$

$$= \frac{S}{2\mu} \quad \text{für } d \rightarrow \infty.$$

Es wird dann

$$\frac{I_{\text{Laue}}}{I_{\text{Bragg}}} = \frac{2 \cdot \exp(-1/\cos(\theta))}{\cos(\theta)} \approx 0.74 \quad (3.2.3)$$

für den günstigsten Fall der Laue-Anordnung. Auf diesen Intensitätsgewinn mußte aber verzichtet werden, da in der Bragganordnung bei niedrigen Winkeln eine sehr große Streuerefläche benötigt wird und sehr leicht Streuung an der Probenhalterung stattfindet.

Die Ein- und Austrittsfenster der Probenkammer hatten eine Fläche von $3 \times 4 \text{ cm}^2$ und einen Abstand von 0.5 cm. Das Fenstermaterial waren Be-Scheiben von 0.5 mm Stärke. Dieses kristalline Material absorbiert nur wenige Prozent der Nutzintensität und streut im allgemeinen vernachlässigbar wenig. Ein stärkerer Beitrag kommt nur unter höheren diskreten Winkeln, die den Braggreflexen dieser hcp-Struktur entsprechen. Dieser Bereich wurden umgangen (kleinster Reflexwinkel $2\theta \approx 25^\circ$). Die Be-Fenster waren auf einen Messingrahmen aufgelötet. Dieser Rahmen war hohl und wurde von der Kühlflüssigkeit (Methanol) durchströmt. Bohrungen im Rahmen dienten als Einfüllöffnungen für das Glyzerin und zur Durchführung von Thermoelementen. Weiterhin dienten zwei Fensteröffnungen im Rahmen zur optischen Überwachung der Flüssigkeit. Abb. 4 gibt eine Skizze der verwendeten Streukammer wieder. Diese Probenkammer befand sich in einer weiteren Kammer aus Plexiglas mit Hostafanfenstern, die parallel zu den Be-Fenstern im Abstand von ca. 1 cm zu diesen montiert waren. Der dadurch geschaffene Zwischenkammerraum diente als thermische Isolierung zwischen dem Probenraum und der freien Umgebung. Er wurde mit getrockneter Luft gefüllt und abgesperrt. Dadurch wurde einerseits Kondenswasserbildung verhindert und andererseits der Temperaturgradient über das Probenvolumen verringert. Die Wärmestromrichtung in der Probe ging von der Mitte in Richtung des Rahmens, denn dort wurde gekühlt. Das durch den Primärstrahl beleuchtete Probenvolumen war von der

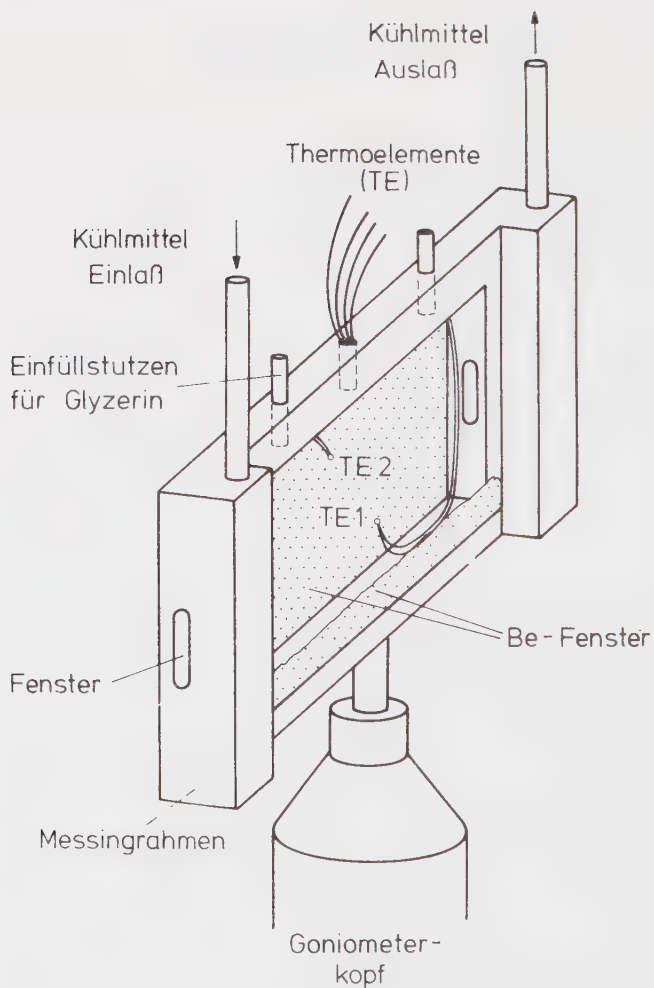


Abb.4. Streukammer für das flüssige Glycerin

Größenordnung $1 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ (s. Abschnitt über die Geometrie) = Höhe x Breite x Tiefe. Die Thermoelemente waren dicht ober- und unterhalb dieses beleuchteten Volumens angebracht. Der mit diesen Elementen gemessene Temperaturunterschied lag bei allen Temperaturen unterhalb 1 Grad. Die Kühlflüssigkeit selber wurde durch einen Haake-Thermostat gekühlt. Die Langzeittemperaturstabilität in der Probe war besser als 0.1 Grad.

3.3. Streugeometrie

Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt $d^2\sigma/d\omega d\Omega = S(\underline{k}, \omega)$ ist Funktion der Energie $\hbar\omega$ und des Impulsübertrags $\underline{k}$. Er gibt jeweils die Intensität an, die in das Volumenelement $d\Omega = d\underline{k} = dk_x dk_y dk_z = k^2 dk d(\cos\theta_k) d\varphi_k$ um $\underline{k}$ herum gestreut wird, und deren Energie zwischen $\hbar\omega$ und $\hbar(\omega + d\omega)$ liegt. Das ist eine infinitesimale Intensitätsverteilung. Sie faltet mit der "Fouriertransformierten" der jeweiligen experimentellen Streuanordnung, bestehend aus Quelle, Streuer, Detektor und Kollimatorsystem, die das beleuchtete Volumen $\Delta \underline{k}$ als Funktion von $\underline{k}$ liefern, und dem Energieanalysesystem, das schon in 3.1. beschrieben wurde. Das Ergebnis ist die experimentelle Streuverteilung, aus der dann das tatsächliche $d^2\sigma/d\omega d\Omega$ gewonnen werden kann.

Nun sind Energie- und Impulsübertrag keine unabhängigen Funktionen. Zu jedem $\underline{k}$ gehört eine ganze Verteilung $I_{\underline{k}}(\omega)$ von Energien und umgekehrt. Dabei ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{\underline{k}}(\omega) d\omega = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{k}) \quad (3.3.1)$$

Mißt man unter einem festen mittleren Impulsübertrag $\hat{\underline{k}}$ und ist $\Delta \underline{k}$ von homogener Dichte, dann ist dort das Meßergebnis

$$I'_{\hat{\underline{k}}}(\omega) = \int_{\Delta \underline{k}} I_{\underline{k}}(\omega) d\underline{k} = \overline{\frac{d\sigma}{d\Omega}}(\hat{\underline{k}}, \omega) \Delta \underline{k} \quad (3.3.2)$$

Die Mittelung geht über $\Delta \underline{k}$ bezüglich ω .

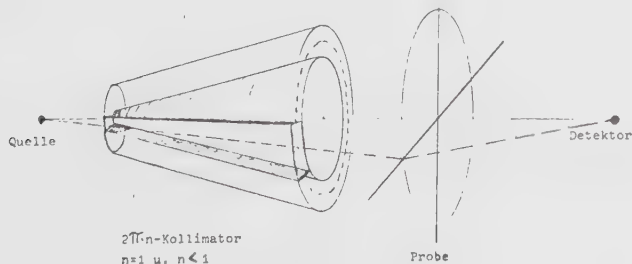
Das bedeutet, daß ein endliches reziprokes Volumen Einfluß auf die gemessenen Energieverteilungen $I'_{\hat{\underline{k}}}(\omega)$ ausübt. Die Stärke dieses Einflusses hängt vom Verhältnis der Stärke der $\underline{k}$ -Abhängigkeit von $I_{\underline{k}}(\omega)$ in $\Delta \underline{k}$ zur Größe von $\Delta \underline{k}$ beim jeweiligen $\hat{\underline{k}}$ ab.

Befaßt man sich mit der Streuung an Flüssigkeiten, so gilt wegen der Isotropie solcher Systeme, daß der Wirkungsquerschnitt nicht mehr von der Richtung des Impulsübertrags abhängt, sondern nur noch von seinem Betrag. Die maximal mögliche Information, die die Systeme mit Hilfe der Mößbauer- γ -Streuung liefern können, ist schon erhältlich, wenn man $\Delta \underline{k}$ entlang beliebiger $\underline{k}$ -Richtungen verschiebt und die Intensität analysiert.

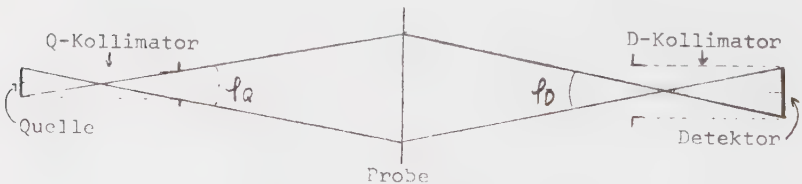
Eine Geometrie für Flüssigkeitsstreuung ist dann optimal ausgelegt, wenn sie maximale Streuintensität liefert und das mit einem $\Delta |\underline{k}|$, das den Faltungseffekt auf totale Intensitäten und Energiebreiten klein hält. Ein beleuchtetes reziprokes Volumen von der Form einer Kugelschale der Dicke $\Delta |\underline{k}|$ und dem Radius $|\underline{k}|$, also

$$\Delta \underline{k} = 4\pi k^2 \Delta |\underline{k}| \quad (3.3.3)$$

wäre das - experimentell aber nicht zu realisierende - Optimum. Realisierbar ist eine teilweise oder vollständige 2π -Geometrie. Das reziproke Volumen ist dabei keine Kugelschale mehr, sondern nur noch ein Teil eines Großkreises oder ein ganzer Großkreis dieser Schale. Folgende Skizze zeigt die prinzipielle Anordnung für die vollständige oder eingeschränkte 2π -Geometrie.



Das für die hier beschriebenen Messungen zur Verfügung stehende Horizontalgoniometer legte die Anwendung einer stark eingeschränkten 2π -Geometrie nahe. Abb.5 gibt eine annähernd maßstabgetreue Darstellung des verwendeten geometrischen Aufbaus. Quelle und Detektor wurden als schmale Schlitz ausgebildet und parallel zur zentralen Drehachse in Abständen von annähernd 12 cm von ihr aufgebaut. Die Lote, gefällt von Quelle- und Detektormitte auf die Drehachse, trafen sich im selben Punkt. Der Quellenkollimator war 5 cm lang und hatte eine Querschnittsflächenform, die genau gleich der Quellenform war ($1 \times 6 \text{ mm}^2$). Der Detektorkollimator hatte eine Querschnittsfläche von $3 \times 10 \text{ mm}^2$ und eine Länge von 5 cm. Dieser Kollimator bestimmte auch die ausgenutzte Fläche des Detektorfensters, da er bis dicht vor das Fenster geführt war. Der Absorber überdeckte das Fenster und war fest mit ihm verbunden. Die Spalthöhen von Quelle und Detektor in Verbindung mit ihren Kollimatoren definieren den beleuchteten Teil des oben erwähnten Großkreises. Das ist in folgender Skizze veranschaulicht. Die Kollimatoren sind mit eingezeichnet.



Je größer der Streuwinkel θ ist, umso geringer wirken sich die Winkel φ_Q und φ_D auf $\Delta|k|$ aus. Der Bogen des Großkreises wird annähernd

$$\alpha = \varphi_Q + \varphi_D \quad \text{im Rückstreufall.}$$

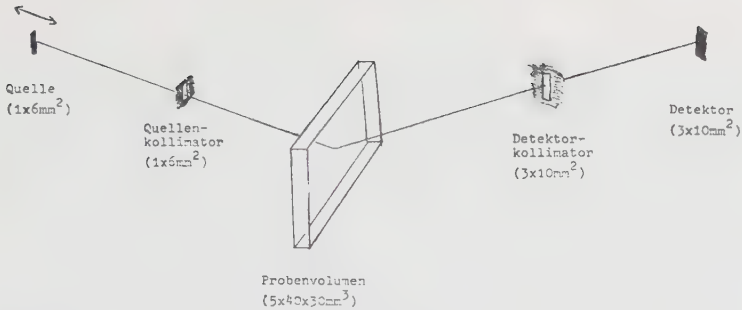


Abb.5. Annähernd maßstabsgetreue Darstellung der Anordnung von Quelle, Detektor, Kollimatoren und Probenvolumen

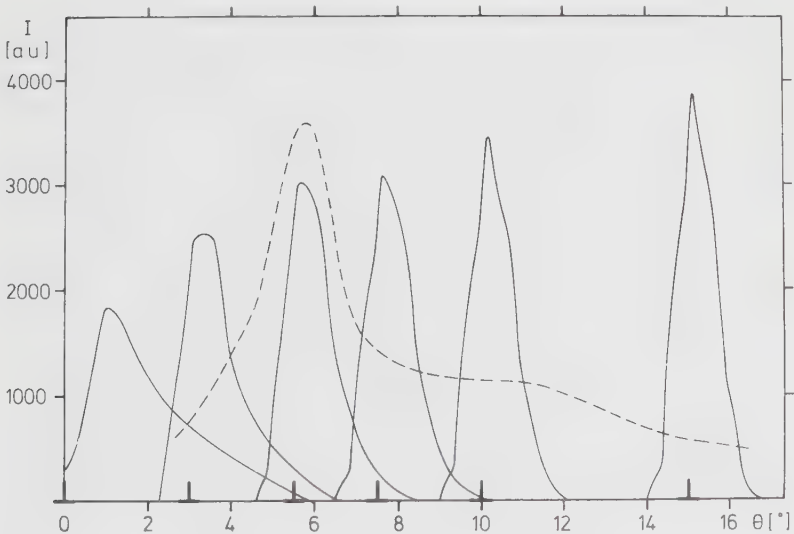


Abb.6. Geometrieverbreiterungen verursacht durch die endlichen Größen von Quelle, Detektor, Kollimatoren und Probenvolumen. Die einzelnen Verteilungen korrespondieren zu Goniometereinstellungen $\theta = 0.0^\circ, 3.0^\circ, 5.5^\circ, 7.5^\circ, 10.0^\circ, 15.0^\circ$. Die gestrichelte Kurve ist die gemessene totale Intensität. Die Einheiten der Ordinatenachse sind willkürlich.

Durch die Verwendung von Kollimatoren im Strahlengang entstehen Halbschattengebiete, d.h. manche Teile der Probe sehen nur noch Teile der Quelle. Das bedeutet, daß das beleuchtete Volumen sicherlich keine homogene Dichteverteilung hat. Diese Verteilung aber durch analytische Funktion auszudrücken, erwies sich als nicht durchführbar. Es wurde deshalb eine sehr direkte Methode der Bestimmung dieser Verteilung angewandt. Dazu wurden Quelle- und Detektorfläche aufgerastert in kleine rechteckige Elementarflächen. Das Probenvolumen wurde ähnlich zerlegt in Elementarquader. Dann wurden mit Hilfe eines Computers alle möglichen Impulsüberträge berechnet. D.h. jedes Element der Quelle wurde mit jedem Element der Probe verbunden; das gab die Menge aller Einfallsvektoren. Die Zahl ist das Produkt beider Elementarzellenzahlen. Analog ließ sich die Menge aller Ausfallsvektoren herstellen. Einfallsv- und Ausfallsvektoren wurden auf den Betrag eins normiert und die Differenzen also die Impulsüberträge gebildet. Natürlich waren nur die Differenzen von solchen Vektoren zu bilden, die der gleichen Probenzelle entsprachen, also einem tatsächlichen Streuvorgang entsprechen konnten. Die Zahl aller möglichen Impulsübertragsvektoren ist dann einfach das Produkt der Zellenzahlen von Quelle, Probe und Detektor. Die Wirkung der Kollimatoren konnte dann in einfacher Weise in Rechnung gesetzt werden. Eine Abfrageroutine wies alle Ein- und Ausfallsvektoren zurück, die nicht innerhalb der Kollimatorfenster lagen. Nun konnte man ein Volumen im k -Raum um den mittleren Impulsübertrag herum aufrastern und die Mengen der Vektoren, die in jede Zelle dieses Volumens fielen, feststellen. Diese Zahlen spiegeln direkt die Dichteverteilung im reziproken beleuchteten Volumen wider. Für die Flüssigkeitsstreuung interessierte dann nur die Verteilung der Beträge dieser Vektoren. In Abb.6 sind eine Anzahl solcher Betragsverteilungen für verschiedene mittlere Streuwinkel dargestellt. Das Integral dieser Kurven ist proportional der "scattering power" des Systems. Es macht auch keine größeren Schwierigkeiten, die Absorption in der Probe in Rechnung zu

zu setzen. Dazu ist nur der Weganteil von Ein- und Ausfallvektor in der Probe zu berechnen und die resultierende Absorption dem Impulsübertragsvektor als Gewicht beizufügen. Wie aber schon im vorigen Abschnitt dargestellt, ist der Weganteil bei symmetrischer Laue-Anordnung für alle Probenpunkte nahezu gleich. Deshalb konnte hier auf die explizite Berücksichtigung der Absorption verzichtet werden. Nur die Integrale der in Abb.6 gegebenen Verteilungen sind mit der Absorptionskorrektur zu versehen.

Für die Messung der Braggstreuung an Einkristallen und speziell für die Abschätzung der TDS benötigt man das dreidimensionale reziproke Volumen und die Dichteverteilung innerhalb desselben. Abb.7 gibt ein Höhenlinienbild der Verteilung um den (200)-Reflex eines LiF-Einkristalls. Der Kristall hatte die Dimensionen $1 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ und stand in symmetrischer Bragganordnung mit seiner großen Fläche senkrecht zum Impulsübertragsvektor. Auch hier wurde die Absorption als konstant über die Dicke des Kristalls angenommen. Das ist für hinreichend dünne und schwach absorbierende Kristalle eine ausreichende Näherung, s. Gl. (3.2.2).

Auswirkungen der Streugeometrie auf die Meßergebnisse

a) Glyzerinstreuung

Der gemessene Verlauf der totalen Intensitäten I_{total} ist das Ergebnis der Faltung von $S(k)$ (s.2.5.) mit den Kurven, wie sie Abb.6 angibt. Die gemessene Verteilung $I_{\text{total}}(0)$ ist miteingetragen. Nun wirkt sich der Geometrieffekt vor allem auf die $l=0$ Komponente von $S(k)$ aus. Das ist aus Abb.12 zu ersehen. Diese Abbildung ist aufgegliedert nach translatorisch und rotatorisch sensitiven Komponenten im Rahmen des Sears-Modells. Man sieht, daß das Strukturmaximum von der $l = 0$ Komponente allein herrührt, also von der Schwerpunktskorrelation benachbarter Moleküle. Die Verteilung bezüglich der höheren l -Komponenten ist eine nur schwach variierende Funktion des Winkels. Der Geometrieffekt,

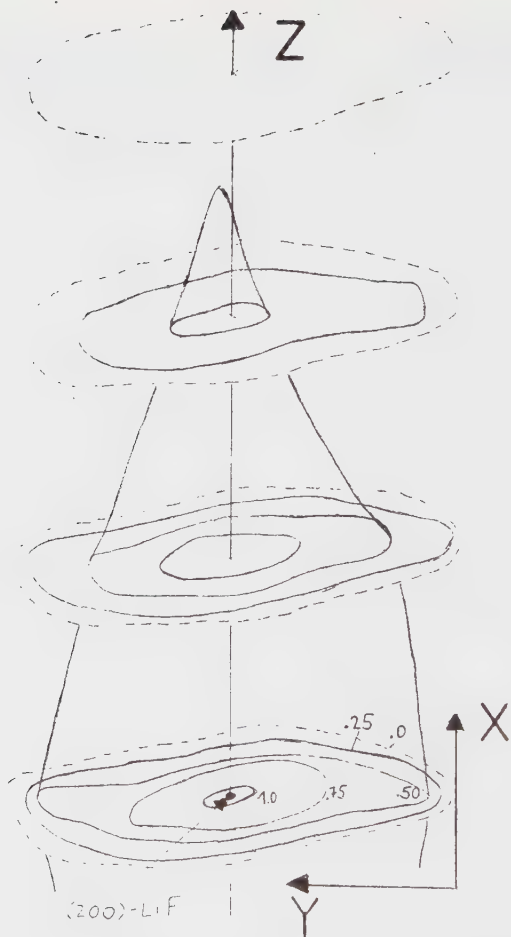


Abb.7. Höhenlinienbild der Dichteverteilung der Beleuchtungsstärke im reziproken Volumen um den (200)-Reflex des LiF-Einkristalls. Z-Skala gegen X-Y-Skala um Faktor 2.22 gestaucht. Die einzelnen X-Y-Ebenen sind nicht perspektivisch gezeichnet sondern in die Y-Z-Ebene (Papierebene) gedreht. Die untere Hälfte des Volumens ist symmetrisch zur oberen Hälfte und ist deshalb nicht dargestellt.

wie er in Abb.6 dargestellt ist, wirkt also vor allem verfälschend auf die Daten, die die Schwerpunktkorrelation benachbarter Moleküle beinhalten. Wie man weiterhin aus Abb.6 ersieht, ist die Breite des gemessenen Strukturmaximums nur einen Faktor $\sqrt{2}$ größer als die Geometriebreite. Die Apparatur verfälscht also merkbar den Verlauf des differentiellen Wirkungsquerschnitts. Der läßt sich aber zurückerhalten, indem man die gemessene Verteilung unter Verwendung der berechneten Geometrieverteilungen entfaltet. Dazu ist es notwendig, das gemessene Spektrum und das Geometriespektrum einer Fourier-Transformation zu unterwerfen, dann den Geometrie-effekt herauszudividieren und das Ergebnis zurück-zutransformieren.

Das wird in einer nachfolgenden Arbeit in Angriff genommen werden, in der es darum gehen wird, Linienbreitenverteilungen bei einer größeren Zahl von Temperaturen mit einer einheitlichen Theorie zu beschreiben. Dazu wird mit einer verbesserten Geometrie (2π -Geometrie) und mit einer wesentlich reduzierten θ -Breite gearbeitet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die geometrische Verbreiterung zum Teil durch das Einführen der Verteilung von Kugelradien in das Percus-Yewick-Modell in Rechnung gesetzt. Diese verbreitert nur den $l = 0$ Term der Multipolentwicklung des Wirkungsquerschnitts, hat also einen ähnlichen Effekt wie die Verbreiterung durch die Geometrie. Die Größe der Verbreiterung durch die Geometrie führt auch dazu, daß die Kurve $f_{vs}(\theta)$ am Strukturmaximum ein eventuell vorhandenes "de Gennes narrowing" oder die Reduktion der rotatorischen Verbreiterungen des quasielastischen Spektrums stark verwischt und unbeobachtbar macht. Das ist ein klarer Nachteil dieser Messungen, der sich aber erst nach der Diskussion der Meßwerte im Rahmen des Sears-Modells und eingehender Analyse der Meßapparatur herausstellte. Der Vergleich der Linienbreiten bei großen und kleinen Winkeln, der das Einführen der rotatorischen Relaxation notwendig macht, bleibt trotz dieser Einschränkungen sinnvoll. In dem diskutierten Modell

sind ja bewußt alle Effekte einer korrelierten translatorischen Bewegung vernachlässigt worden. Und diese Vernachlässigung kann nun als von der Apparatur durchgeführte Mittelung und damit Unterdrückung beschrieben werden.

b) Kristallstreuung

Zur Bestimmung des inelastischen Anteils bei der Kristallstreuung an LiF kann man die in Abb. 7 dargestellten Ergebnisse verwenden. Die Gitterkonstante des LiF ist

$$a_{\text{LiF}} = 4.0 \text{ \AA} \quad (3.3.4)$$

Das System ist kubisch flächenzentriert (fcc). Dann ergibt sich als Zellvolumen der primitiven Zelle

$$V_{\text{prim}} = \frac{a_{\text{LiF}}^3}{4} \quad (3.3.5)$$

Sei V^* der Inhalt der Brillouinzone. Dann ist

$$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{prim}}} = \frac{4\pi}{3} q_B^3 \quad (3.3.6)$$

mit q_B als dem Radius, der durch eine Kugel beschriebenen Brillouinzone. Es ergibt sich

$$q_B = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$$

Der (200)-Reflex ist in der verwendeten Aufstellung ein Vektor mit den Komponenten

$$\begin{aligned} q_x &= 0 \\ q_y &= 3.14 \text{ \AA}^{-1} \\ q_z &= 0 \end{aligned}$$

Beschreibt man das beleuchtete reziproke Volumen als einen Quader mit den Begrenzungsflächen, auf denen die Dichte auf die Hälfte abgesunken ist, und drückt man diese Werte in Ein-

heiten von q_B aus, so erhält man

$$r_x = 0.014 q_B$$

$$r_y = 0.070 q_B$$

$$r_z = 0.370 q_B .$$

Das ist ein sehr schmaler Quader mit seiner Hauptrichtung entlang der z-Achse. Dieses Volumen durch eine Kugel anzunähern, erscheint sinnlos. Der in Abschnitt 3.1 genannte Wert von $q_R \approx 0.1 \cdot q_B$ ist sicher eine absolute obere Grenze. Eine echte Berechnung würde eine Multiplikation der Dichteverteilung mit der Phononenintensitätsverteilung $1/q^2$ verlangen. Darauf wurde hier wegen der Kleinheit des inelastischen Beitrags verzichtet.

3.4. Der elektronische Kreis

Die elektronische Ausrüstung dieses Experiments bestand aus einer Nachweiseinheit für Photonen, einem Mößbauerantrieb zur definierten Bewegung der Quelle und einem Vielkanalanalysator (VKA). Der VKA diente zur Pulshöhenanalyse der gestreuten Strahlung und zur Registrierung der geschwindigkeitsabhängigen Mößbauerspektren. Der Primärnachweis der gestreuten Photonen geschah in einer mit Lithium gedrifteten Silizium-Diode der Firma Ortec. In dieser mit flüssigem Stickstoff gekühlten Halbleiterdiode werden für die Erzeugung eines Elektron-Loch Paares ca. 2 eV benötigt. Das bedeutet, daß ein Photon von 14.4keV ca. 7000 freie Elektronen erzeugt, wenn es seine Energie vollständig auf das elektronische System überträgt. Die verwendete Diode hatte eine Auflösung von 2%. Die Ladungsmenge wurde in einem Vorverstärker gemessen und stand als ladungsproportionaler Spannungsimpuls von definierter Form zu weiteren Verarbeitung zur Verfügung. Dies geschah in einem Linearverstärker, der das Spannungsniveau von den typischen Millivolts auf Volts brachte, die vom nachgeschalteten Analog/Digital-Konverter (ADC) des VKA bzw. vom Einkanaldiskriminator (EKD) verlangt wurden. Das Kernspeichergebiet des VKA war unterteilbar und konnte als Funktion einer anderen äußeren Variablen definiert angesteuert werden.

Zur Bestimmung der quasielastischen Verbreiterungen muß die Intensität als Funktion der Absorbergeschwindigkeit gemessen werden. Dazu wurde mit einem EKD die 14.4keV-Linie im gestreuten Spektrum ausgeblendet und das Ergebnis der Registrierung eines Photons dieser Energie als logischer Impuls dargestellt. Die zeitliche Verzögerung zwischen Registrierung in der Diode und logischer Darstellung lag im Bereich von Mikrosekunden, die zeitliche Schwankung dieser Verzögerung war deutlich kürzer als die Verzögerung selber. Der VKA wurde im scaling-mode gefahren. Ein Triggerimpuls der Quellenelektronik startete ihn, worauf der VKA in vor-

gewählter Taktfolge nacheinander Kanal für Kanal zur Registrierung der erwähnten logischen Impulse öffnete. Ein zweiter Triggerpuls von der Quellenelektronik stoppte dann diesen Zyklus und veranlasste den VKA, wieder auf den ersten Kanal zurückzuschalten. Der nächste Triggerpuls startete dann den Zyklus erneut usw. Diese Triggerpulse waren fest an den Bewegungszyklus des Quellenantriebs gekoppelt. Die gewählte Geschwindigkeitsverteilung der Quelle war periodisch dreiecksförmig gewählt worden. Die erreichte Linearität des Geschwindigkeitsverlaufs lag, außer an den Umkehrpunkten, bei 1%. Der Quellenantrieb wurde mit einer Periode von 8 Hz gefahren, d.h. ein Zyklus dauerte 125 msec. Die beiden Triggerimpulse waren genau auf die negativen Umkehrpunkte der Sollspannung bzw. der Geschwindigkeitsrichtungen gesetzt in einem zeitlichen Abstand von 50 μ sec. Dieser Abstand war notwendig, um den VKA in den Ausgangszustand zurückzuschalten. Im allgemeinen wurden Mößbauerspektren mit 250 Kanälen erzeugt, also mit einer Kanalöffnungszeit von 0.5 msec gearbeitet. Der Geschwindigkeitsbereich wurde so gewählt, daß er mindestens der 5-fachen Linienbreite entsprach. Die Ausgabe der Spektren geschah auf Lochstreifen, um eine leichte Eingabe für die anschließend notwendigen Computerprozeduren zu haben.

4. Auswertung der experimentellen Daten

Die Streumessungen am wasserfreien Glycerin wurden in Abhängigkeit von Temperatur und Impulsübertrag durchgeführt. Der Temperaturbereich erstreckte sich von -25°C bis Raumtemperatur, der Impulsübertrag $|\underline{k}| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ über das Gebiet $0.76 \text{ \AA}^{-1} \leq |\underline{k}| \leq 4.2 \text{ \AA}^{-1}$; kleinere Winkel waren wegen geringer Intensität bei hohem Untergrund nicht zugänglich, während größere Winkel wegen zu geringer Intensität ausfielen.

4.1. Parametrisierung der quasielastischen und der inelastischen Streuung

Die Glgn. (2.5.2) bis (2.5.4) sollen im Rahmen des hier verwendeten Modells die quasielastische Linienform beschreiben. Die Fläche der Linie, dort durch $S(k)$ definiert, wird, wie in (2.6.2) angegeben, durch die Existenz hochfrequenter vibratorischer Moden reduziert. Zu den diffusiven Parametern tritt damit noch ein mittleres Schwankungsquadrat $\langle x^2 \rangle$. Diese Größe bestimmt das Verhältnis von inelastischer zu quasielastischer Intensität.

Das Meßspektrum ergibt sich, wie in Abschnitt 3.1. dargestellt wurde, als Faltung von Systemlinienform mit der quasielastischen Linienform. Dabei wurde dort die quasielastische Linienform durch eine einfache Lorentzlinie angenähert. Diese Näherung kann sehr falsch werden, wenn Rotation und Translation durch sehr verschiedene Zeiten und Sprunglängen bestimmt sind. Dann wären die quasielastischen Spektren bei verschiedenen Streuwinkeln durch sehr unterschiedliche Linienformen gekennzeichnet, die sich zwar als Summen von Lorentzlinien darstellen lassen, die aber nur bei Winkeln, die deutlich größer sind als im Strukturmaximum und den Sprunglimits für beide Moden entsprechen, einfache Lorentzkurven sind (s. (2.5.2) für $k^2 \rightarrow \infty$ und (2.5.3) für $(l+1) \rightarrow \infty$).

Der Effekt der Abweichung von der Lorentzform ist nicht so ausgeprägt, wenn beide Moden durch nicht allzu unterschiedliche Werte der Parameter zu beschreiben sind. Dies ist für Glyzerin als erfüllt anzusehen, vergleicht man z.B. Korrelationszeiten für Rotation und Translation aus anderen Experimenten am Glyzerin, wie sie im Abschnitt 5. näher geschildert werden.

Paßt man mit einer Lorentzlinie die quasielastische Linienform an, so gewinnt man zwei experimentelle Parameter, nämlich Breite und Fläche der Linie. Diese beiden Größen sind aber jetzt Funktion von den 5 Parametern $\langle r^2 \rangle$, τ_T , $\langle \varepsilon^2 \rangle$, τ_R , $\langle x^2 \rangle$ bzw. stellen Mittelwerte von ihnen dar. Das hier verwendete Modell zur Beschreibung der Streuung verlangt bei bestimmter Parameterwahl einen ganz bestimmten Verlauf dieser Mittelwerte als Funktion des Streuwinkels. Der Variationsbereich der Parameter, der eine gute Anpassung an den experimentellen Linienbreitenverlauf erlaubt, beschreibt dann die Genauigkeit der Messung bzw. die Güte des hier verwendeten Modells.

Die Ermittlung der experimentellen Mittelwerte als erster Schritt erleichtert sehr die Auswertung der Meßspektren. Die Bestimmung der 5 gewünschten Parameter ist damit in zwei getrennte Abschnitte zerlegt, die beide leichter zu kontrollieren sind als eine Fitprozedur aller Meßspektren gleichzeitig. Der Vorteil besteht vor allem in einer Abkopplung der physikalisch nichts beitragenden Parameter des Quellen-Absorbersystems, der Nachteil in der Messung von Mittelwerten, wodurch Information verlorgen geht.

4.2. Quasielastischer und inelastischer Intensitätsverlauf

Abb. 8 zeigt das Ergebnis der Anpassung des berechneten Intensitätsverlaufs an die gemessene Verteilung als Funktion des Streuwinkels. Die gestrichelte Kurve ist die gemessene totale Intensität, also die Summe aus quasielastischer und inelastischer Intensität. Die Punkte im unteren Teil der Abbildung geben die gemessene inelastische Intensität an. Der totale Intensitätsverlauf wurde in einer geschlossenen Messung in kleinen Intervallschritten bei hoher Absorbergeschwindigkeit im PHA-Mode ermittelt. Die inelastische Intensität wurde nur an den Stellen ermittelt, wo auch Linienbreiten bestimmt wurden. Die Temperatur war bei dieser Meßreihe konstant $T = -16.5^\circ\text{C}$. Die durchgezogenen Kurven sind das Ergebnis der Anpassung nach (2.6.2) und (2.5.6). Die untere durchgezogene Kurve ergibt sich bei einem $\langle x^2 \rangle = 0$, die obere bei einem $\langle x^2 \rangle = 0.1 \text{ \AA}^2$. Dieser Wert beschreibt auch die inelastische Intensität am genauesten. Intensität und Lage des Strukturmaximums konnte dabei am besten angepaßt werden mit einer Kugelradienverteilung $4.3 < \sigma_u < 5.5 \text{ \AA}$. Feste Parameter waren die Atomkoordinaten des Glycerinmoleküls ⁽⁹⁾. Wie man der relativ guten Anpassung für I_{inel} entnehmen kann, tritt kein Effekt einer räumlichen Korrelation von vibratorischer Bewegung auf bzw. bleibt im Rahmen der erreichten Genauigkeit unsichtbar.

Abb. 9 gibt den relativen Anteil der quasielastischen Intensität von der totalen Intensität an. Hier sieht man besonders deutlich den Effekt des Strukturmaximums auf den Verlauf der relativen Intensitäten. Die gestrichelten Kurven erhält man, wenn man die Ortskorrelation der Schwerpunkte der Moleküle vernachlässigt, wie es zum Beispiel in der Gasphase möglich ist, oder wenn die vibratorische Korrelation total ist, d.h. wenn das System als Ganzes vibriert. Der letztere Fall ist physikalisch unsinnig, der andere wird vom Experiment nicht bestätigt, die Ortskorrelation ist deutlich ausgeprägt. Der Verlauf der relativen Intensitäten folgt deutlich dem Modell von unkorrelierter vibratorischer Bewegung. Daraus folgt aber auch,

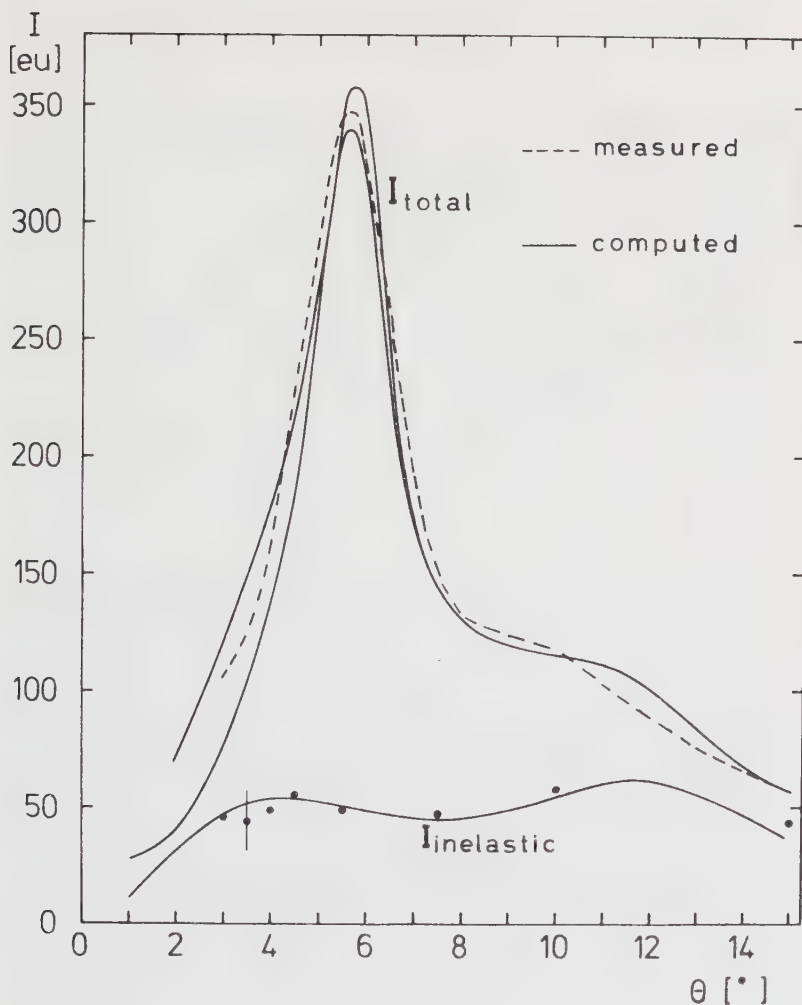


Abb.8. Totale und inelastische Intensitäten bei $T = -16.5^\circ C$.
Gestrichelte Kurve : gemessener Verlauf.
Durchgezogene Kurve: berechneter Verlauf.
Die Intensität ist in Elektroneneinheiten $[eu]$ angegeben.

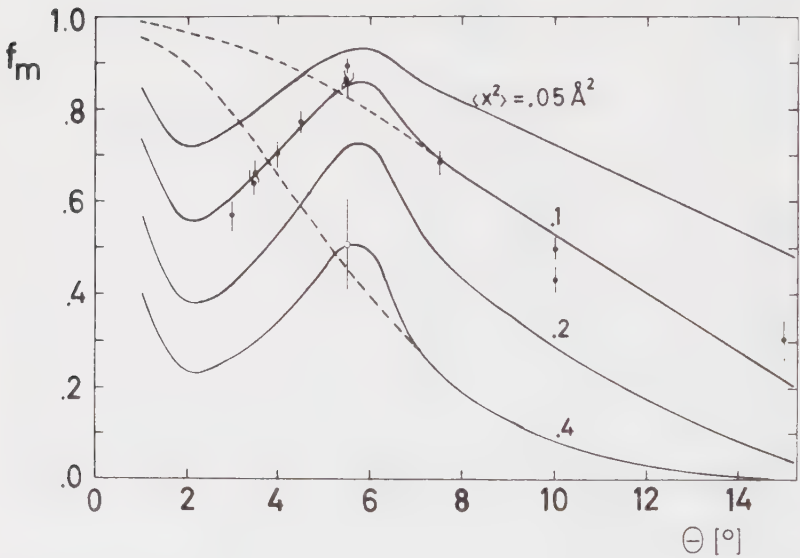


Abb.9. Verhältnis von quasielastischer zu totaler Intensität als Funktion des Streuwinkels bei $T = -16.5^\circ\text{C}$ (●). Ein Wert (○) ist bei Raumtemperatur gemessen.

Die durchgezogenen Kurven ergeben sich unter der Voraussetzung unkorrelierter Vibrationen.

Die gestrichelten Kurven ergeben sich bei totaler Korrelation der Vibrationen bzw. bei verschwindender Ortskorrelation (Gasphase).

daß die quasielastische Intensität voll erfaßt wird. Dieser Punkt ist bei der Interpretation der Diffusionsanteile von Bedeutung.

Abb.10 ist eine Messung der Temperaturabhängigkeit der relativen quasielastischen Intensität. Diese Meßreihe wurde bei konstanten Winkeln durchgeführt, nämlich einmal im Strukturmaximum $\theta = 5.5^\circ$ und bei größerem Winkel $\theta = 10^\circ$. Zusätzlich ist hier eine Messung von Champeney und Woodhams ⁽¹⁵⁾ eingetragen. Sie maßen bei $\theta = 14.5^\circ$ ebenfalls mit Mößbauer- γ -Strahlung. Um die drei Meßreihen leicht miteinander vergleichen zu können, ist $-\ln(f_m)/k^2 \approx \langle x^2 \rangle$ aufgetragen. Der Kohärenzeffekt im Strukturmaximum ändert f_m nur um 5 bis 10% und wurde bei dieser Auftragung vernachlässigt. Von Bedeutung ist hier der extrem anharmonische Verlauf des Schwankungsquadrats mit der Temperatur. Zum Vergleich ist zusätzlich in der Abbildung der Verlauf des Schwankungsquadrats in der kristallinen Phase von Glyzerin ^(15,16), die bei gleicher Temperatur existieren kann, eingezeichnet. Die Variation ist in guter Näherung proportional zur Temperatur, wie es typisch für harmonische Kristallpotentiale in der Hochtemperaturnäherung ist.

Der ungewöhnliche Verlauf des $\langle x^2 \rangle$ ist ein reiner Effekt der flüssigen Phase. Ob er wirklich durch anharmonische Potentiale erklärt werden muß, ist noch zweifelhaft.

Bei annähernd -80°C macht Glyzerin eine Phasenumwandlung vom unterkühlten Zustand in den glasartigen Zustand durch. Diese Umwandlung ist mit einem drastischen Sprung in der spezifischen Wärme verknüpft. Nimmt man nun an, daß die gesamte Energie des Systems in den Vibrationen steckt - die Diffusion ist extrem langsam - dann sollte sich unter Voraussetzung von unabhängigen Oszillatoren der Masse m , die mit einer konstanten Frequenz ω_0 schwingen, das Schwankungsquadrat berechnen lassen. Dazu integriert man den Verlauf der spezifischen Wärme ⁽¹⁷⁾ bis zur jeweiligen Temperatur und erhält somit den totalen Energieinhalt des Systems E_V .

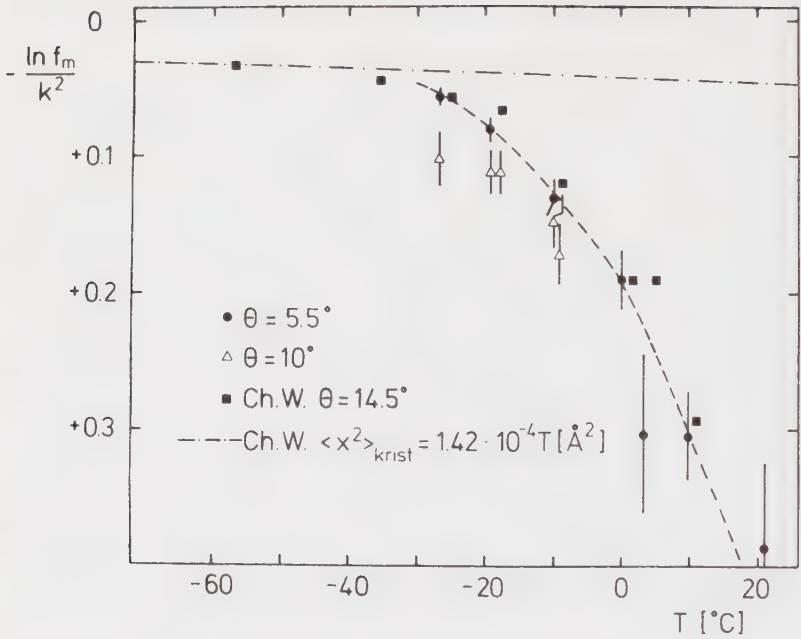


Abb.10. Vibratorisches Schwankungsquadrat $\langle x^2 \rangle \approx -\frac{\ln f_m}{k^2} [\text{\AA}^2]$ als Funktion der Temperatur.

Die gestrichelte Kurve ist eine Hilfslinie und nähert den Verlauf der Messungen bei $\theta = 5.5^\circ$ an (Strukturmaximum).

Ch.W. : Champeney und Woodhams⁽¹⁵⁾.

Setzt man

$$\frac{1}{N} E_V = 3m \omega_0^2 \langle x^2 \rangle, \quad (4.2.1)$$

so kann man bei Kenntnis von ω_0^2 das Schwankungsquadrat bestimmen und mit unserer Messung vergleichen. Wang et al.⁽¹⁸⁾ führten 1971 Raman-Messungen am Glyzerin durch. Aus ihren Spektren schlossen sie, daß ein ziemlich temperaturunabhängiger oszillatorischer Mode bei der mittleren Frequenz von 80cm^{-1} vorlag. Stark temperaturabhängig war nur seine Breite, d.h. die Dämpfung der vibratorischen Bewegung. Die Verwendung dieser Frequenz und Einsetzen der molekularen Masse m in (4.2.1) ergab ein mittleres Schwankungsquadrat, das um eine Größenordnung über dem gemessenen $\langle x^2 \rangle$ (s. Abb.10) lag.

$$\langle x^2 \rangle_{T=20^\circ\text{C}} = 1.8 \text{ \AA}^2; E_V = 75 \text{ cal/g}$$

$$\langle x^2 \rangle_{T=30^\circ\text{C}} = 1.2 \text{ \AA}^2; E_V = 48 \text{ cal/g}.$$

Diese Werte zeigen an, daß die Annahme, das Molekül schwingt wie ein punktförmiger harmonischer Oszillator zu simpel ist. Die Energie wird sich auf wesentlich mehr Freiheitsgrade verteilen. Die Verteilung selber muß wieder stark temperaturabhängig sein, denn die Variation von E_V ist in Näherung linear in T , während das beobachtete $\langle x^2 \rangle$ deutlich nicht linear ist. Wang⁽¹⁸⁾ selber nimmt an, daß dieser Raman-mode bei 80cm^{-1} eventuell von sich drehenden oder rotatorisch oszillierenden Molekülteilen kommt. Was das für den Streuquerschnitt der Mößbauer- γ -Strahlung bedeuten würde, ist nicht berechnet worden.

4.3. Linienbreitenanalyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zweier Meßreihen vorgestellt, in denen quasielastische Verbreiterungen der gestreuten Strahlung bestimmt wurden. In der ersten Reihe wurde die Temperatur konstant gehalten und der Streuwinkel variiert. Die zweite ist die Messung bei konstanten Winkeln aber verschiedenen Temperaturen. Die Flächen der quasielastischen Linien wurden im vorigen Abschnitt 4.2. schon dazu benutzt, das vibratorische Schwankungsquadrat zu bestimmen. Speziell ergab sich aus der winkelabhängigen Meßreihe, daß das Flächenverhältnis von quasi- zu inelastischer Intensität gut durch die Annahme von unkorrelierter Vibration zu erklären ist. Das bedeutet aber gleichzeitig, daß die quasielastische Linie durch die Anpassung einer einzigen Lorentzlinie in Fläche und Breite voll erfaßt wird. Es wurde kein möglicher diffusionsartiger breiter Untergrund der inelastischen Intensität zugezählt.

Winkelabhängigkeit der Linienbreite

Die quasielastischen Linienbreiten als Funktion des Streuwinkels bei $T = -16.5^{\circ}\text{C}$ sind in Abb. 11 aufgetragen. Die Anpassung der Diffusionsparameter $\langle r^2 \rangle$, τ_T , $\langle \epsilon^2 \rangle$, τ_R geschah in folgender Weise:

Die totale gestreute Intensität wurde unter Verwendung der Glg. (2.5.6) angepaßt (s. Abb. 9). Glg. (2.5.5) gibt dann die Intensität der einzelnen l-Terme an. Diese einzelnen Terme werden entsprechend (2.5.4) energetisch verbreitert, wobei (2.5.2) und (2.5.3) die Linienbreiten bezüglich der Translation und der Rotation angeben.

Abb. 12 und Abb. 13 zeigen die totalen und die relativen Intensitäten dieser l-Terme als Funktion des Streuwinkels. Der Klarheit wegen sind sie in additiver Weise aufgetragen. D.h. auf den l=0-Term ist der l=1-Term aufaddiert, auf diese

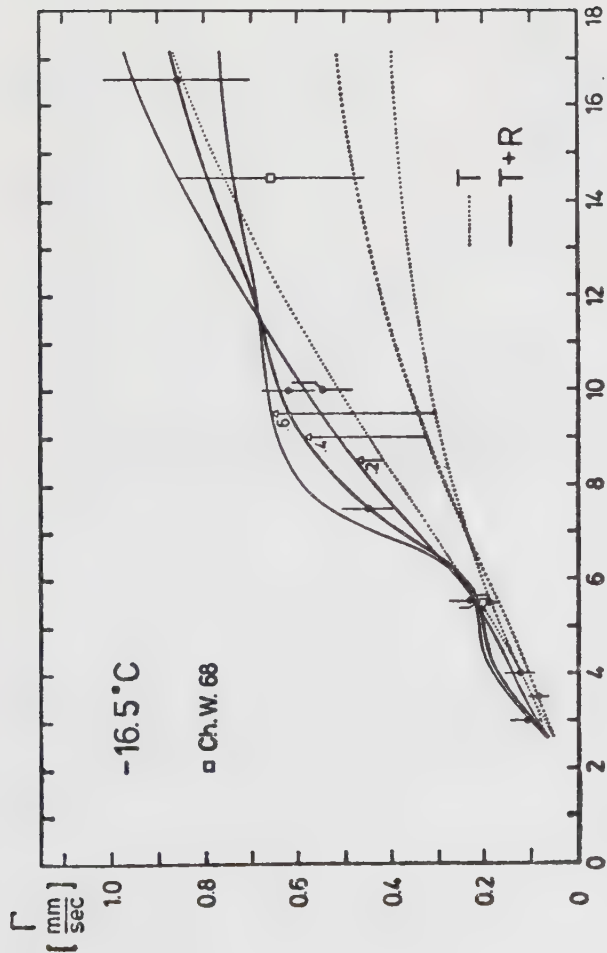


Abb. 11 Quasielastische Verbreiterungen als Funktion des Streuwinkels bei $T = -16.5^\circ\text{C}$.

Die durchgezogenen Kurven stellen die besten Anpassungen dar. Dabei wurden die Korrelationszeiten für Rotation und Translation gleichgesetzt $t = t_R = t_T$. Die Zahlen an den Kurven geben diese Zeiten in 10^{-7} an. Die zugehörigen Sprungweiten s. Seite 89. Die gepunkteten Kurven geben die jeweilige Verbreiterung durch die translatorische Diffusion allein an. Bemerkenswert ist das Überwiegen dieser Komponente am Strukturmaximum bei $\theta = 5.5^\circ$.
Ch.W.68 : Champeney und Woodhams (15)

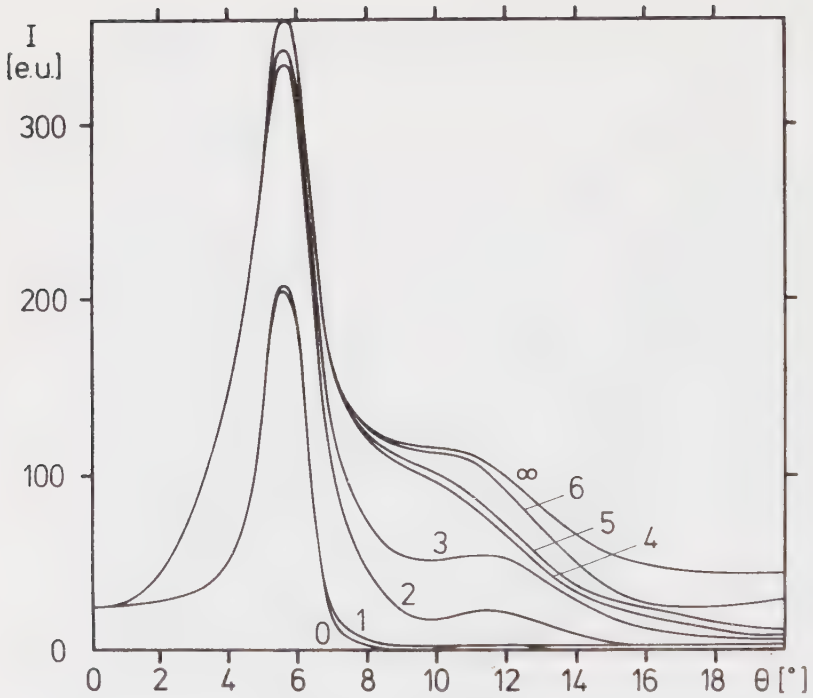


Abb.12. Darstellung der totalen Streuintensität als Summe der einzelnen l -Komponenten entsprechend Glgn.(2.5.5) und (2.5.6). Die $l=0$ -Komponente produziert das Strukturmaximum und wird energetisch nur durch translatorische Bewegung beeinflusst. Die höheren Komponenten sind zusätzlich auf rotatorische Bewegungen der individuellen Moleküle empfindlich.

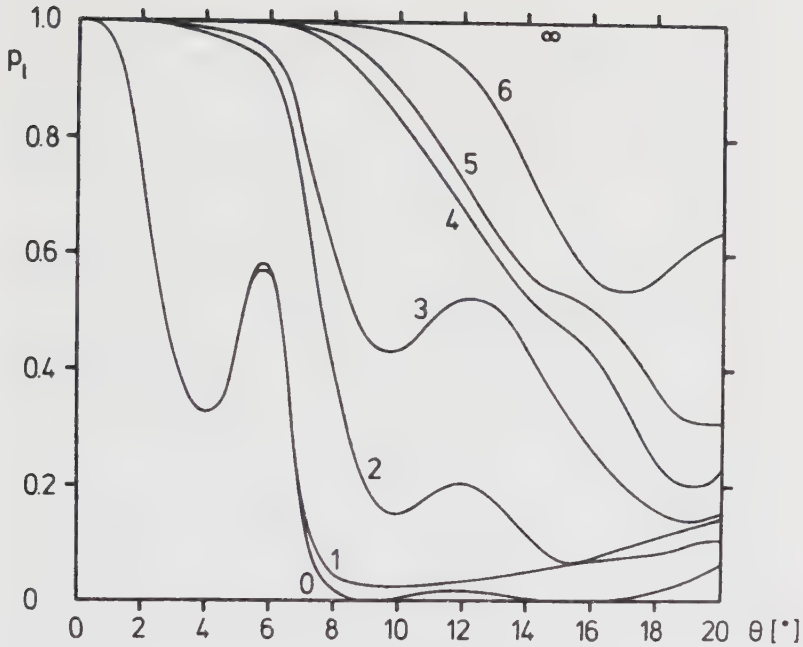


Abb.13. Darstellung der relativen Streuintensitäten als Summe der einzelnen l -Komponenten entsprechend Glgn. (2.5.5) und (2.5.6). Die totale Intensität ist hier gleich eins gesetzt und der relative Anteil der $l=0$ bis $l=6$ -Komponenten in additiver Weise aufgetragen.

Summe wiederum der $l=2$ -Term und so fort bis zum $l=6$ -Term. Höhere Terme wurden nicht explizit berechnet, nur die Summe aller Terme entsprechend (2.5.6). Diese Summe wurde in Abb. 13 eingezeichnet und die relativen Anteile der einzelnen Beiträge wieder in additiver Weise dargestellt.

Wie man aus (2.5.4) entnehmen kann, ist der $l=0$ -Term nur durch $F_0(k, \omega)$, also durch Translation, energetisch verbreitert, während alle höheren Terme Lorentzlinien ergeben, deren Breite die Summe aus translatorischer Verbreiterung bei dem entsprechenden Winkel plus der rotatorischen Breite ist, die zu dem entsprechenden l -Wert gehört.

Die Intensität des $l=0$ -Terms ist nur bis $\theta \approx 7^\circ$ von Bedeutung. Bis herunter zu $\theta \approx 3^\circ$ liefert er $\sim 50\%$ der Streuintensität, während die restliche Intensität vom $l=2$ -Term herrührt.

Falls der $l=2$ -Term von ähnlicher Breite wie der $l=0$ -Term in diesem Gebiet ist, so hat man immer zwei Lorentzkurven zu addieren, die deutlich unterschiedliche Breiten aufweisen ($\Gamma_2/\Gamma_0 \sim 2$), aber von vergleichbarer Intensität sind. Das Ergebnis kann in diesem Gebiet deutlich nicht-lorentzförmig ausfallen.

Oberhalb von $\theta \approx 7^\circ$ bestimmen fast vollständig die höheren l -Terme die Streuintensität. Man nähert sich hier schnell dem rotatorischen Sprunglimit, was sich in einer Überlagerung von Lorentzkurven sehr ähnlicher Breite ausdrückt, vorausgesetzt der Sprungwinkel ist nicht zu klein. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch die zusätzliche Verbreiterung aller l -Terme um den konstanten Translationsbeitrag bei dem jeweiligen

kann man also die experimentellen Spektren oberhalb $\theta \approx 7^\circ$ (inkohärenter Bereich) durch einfache Lorentzlinien anpassen, so kann dies allein durch Translation hervorgerufen sein oder allein durch Rotation (wenn die Sprungwinkel groß genug sind) oder durch beide Mechanismen. Die Analyse im inkohärenten Streubereich allein kann also nur Informationen liefern bei extrem genau bekannter Kurvenform, etwas, was diesem Experiment nicht zugänglich ist (s. die Fehlerbalken der experimentellen Verbreiterungen in Abb. 11).

Ist allerdings im kohärenten Streubereich ($0 < 7^\circ$) die quasi-elastische Linie immer noch annähernd lorentzförmig, und wird sie außerdem voll erfaßt, so kann man schließen, daß dort der Rotationsbeitrag kleiner als der Translationsbeitrag zur gesamten Verbreiterung ist.

Um nun bei vorgegebenem Parametersatz $\langle r^2 \rangle$, τ_T , $\langle \epsilon^2 \rangle$, τ_R den Verlauf der Linienbreite mit dem Streuwinkel zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren:

Mit Hilfe der Formeln (2.5.2) bis (2.5.4) wurde für die ganze Schar interessierender Streuwinkel die jeweilige Superposition von Lorentzkurven erzeugt. Die sich ergebenden Linienformen (ihre Flächenwar~~n~~notwendigerweise = 1 bzw. gleich der totalen quasielastischen Intensität) wurden dann mit einer einzelnen Lorentzlinie plus einem Untergrund angepaßt. Die Fläche dieser einzelnen Lorentzlinie, ihre Breite und der Untergrund wurden als anzupassende Parameter behandelt. Ergab sich die Fläche der Linie deutlich kleiner als 1 (für die kleinsten Winkel wurde ein Flächenverlust von 20% zugelassen, da diese Fehlanpassung im f_m -Wert die Gesamtanpassung des Schwankungsquadrats noch nicht gefährdet), so wurde die Parameterkombination der Diffusionsgrößen zurückgewiesen. Die experimentell bestimmte inelastische Intensität folgt gut dem Modell unkorrelierter Vibration wie Abb.9 zeigt. Es wird deshalb angenommen, daß kein diffusionsartiger Beitrag als inelastischer gewertet worden ist.

Diese Bedingung der Flächenerhaltung erzwingt wiederum die Kleinheit des rotatorischen Beitrags zur Linienbreite im kohärenten Streubereich, nur läßt er sich jetzt mit dieser Anpassungsmethode quantitativ diskutieren.

Diese quantitative Diskussion muß aber noch mit einer weiteren Einschränkung auf die Parameter durchgeführt werden. Die relativ großen Fehler in der Bestimmung der Linienbreiten und die dadurch verursachte ungenaue Winkelabhängigkeit machten eine unabhängige Bestimmung aller 4 Diffusionsparameter unmöglich. Diese Größen sind so stark korreliert, daß

es erheblich genauerer Linienbreitenbestimmungen bedarf, als es im Moment möglich ist, um den Korrelationsbereich soweit einzuschränken, daß er nicht das Mehrfache der Parameterwerte überstreicht. Der einzelne Parameter ist trotzdem relativ scharf definiert. D.h., hat man eine signifikante Anpassung gefunden, dann darf man einen einzelnen Parameter höchstens um 20 bis 50% ändern, um die Gesamtanpassung noch nicht allzusehr zu gefährden.

Die Einschränkung auf die Parametervariation bestand nun darin, daß die Sprungzeiten für translatorische und rotatorische Bewegungen gleichgesetzt wurden.

$$\tau_T = \tau_R = \tau$$

Diese Einschränkung findet ihre physikalische Begründung in der stark ellipsoiden Form des Glycerinmoleküls. Diese Form des Moleküls erzeugt den Effekt, daß zentrale Stöße auf das Molekül sehr selten im Gegensatz zu Stößen sind, die sowohl eine Translation bewirken als auch einen Drehimpuls auf das Molekül übertragen. D.h. beide Prozesse ereignen sich mit gleicher Häufigkeit.

Für die verbleibenden 3 Parameter τ , $\langle r^2 \rangle$, $\langle \epsilon^2 \rangle$ wurde nun das Korrelationsgebiet bestimmt, indem alle mögliche Parameterkombinationen ausprobiert wurden, die die experimentelle Linienbreitenverteilung innerhalb des Fehlerbereichs gut wiedergeben (was gute oder schlechte Anpassung war, wurde durch einen 'Augenfit' entschieden). Als erstes ergab sich eine obere Grenze für die Korrelationszeit

$$\tau_c \leq 0.8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$$

Dieser Wert ergibt im Sprunglimit für beide Prozesse eine quasielastische Verbreiterung von

$$\Gamma = 0.7 \text{ mm/sec}$$

Das entspricht dem unteren Fehlerrand der größten gemessenen Linienbreite $\Gamma = 0.85 \pm 0.15 \text{ mm/sec}$.

Dann wurden für drei verschiedene Werte von τ alle

Kombinationen der Sprungweiten $\langle r^2 \rangle$ und $\langle \epsilon^2 \rangle$ durchvariiert und das jeweilige Fehlerellipsoid ermittelt, innerhalb dessen die experimentelle Linienbreitenverteilung angepaßt werden konnte.

Die Größen dieser Fehlerellipsoide ergaben sich für die angenommenen Korrelationszeiten zu

$$\begin{aligned} \tau &= 0.2 \cdot 10^{-7} \text{ sec:} \\ \langle r^2 \rangle &= (0.55 \pm 0.1) \text{ \AA}^2 \\ \langle \epsilon^2 \rangle &= 0.02 \begin{smallmatrix} +0.10 \\ -0.02 \end{smallmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= 0.4 \cdot 10^{-7} \text{ sec:} \\ \langle r^2 \rangle &= (1.00 \pm 0.4) \text{ \AA}^2 \\ \langle \epsilon^2 \rangle &= 0.3 \begin{smallmatrix} +0.2 \\ -0.15 \end{smallmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= 0.6 \cdot 10^{-7} \text{ sec:} \\ \langle r^2 \rangle &= (2.00 \pm 0.8) \text{ \AA}^2 \\ \langle \epsilon^2 \rangle &= 2.00 \pm 1.3 \end{aligned}$$

In Abb. 11 sind die drei Kurven, die aus diesen drei Parametersätzen folgen und die Mittelpunkte der jeweiligen Fehlerellipsoide beschreiben, eingetragen.

Die gestrichelten Kurven geben jeweils die Verbreiterung durch Translation allein an. Man sieht, daß der rotatorische Effekt immer dann kleiner wird, wenn die Korrelationszeit kleiner wird. Es besteht im Prinzip die Möglichkeit, das Spektrum durch translatorische Sprungdiffusion allein zu beschreiben (0.2-Kurve in Abb. 11). Die Kurve, die hier allerdings das Spektrum am besten beschreibt, ist die mittlere Kurve. Sie korrespondiert zu $\tau = 0.4 \cdot 10^{-7}$ sec, einem mittleren Drehwinkel von 30° und einer mittleren translatorischen Sprungweite von 1 \AA. Als untere Grenze der Korrelationszeiten ergibt sich ein

$$\tau_{\perp} = 0.1 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$$

Dieser Wert läßt nur noch eine endliche Größe für translatorische Sprünge zu, die Rotation ist als völlig eingefroren zu setzen ($\langle \epsilon^2 \rangle = 0$). Aus den drei Parametersätzen lassen sich nun die Diffusionskonstanten D_T^T und D_T^R ableiten. Es wird

$$D_{.2}^T = 0.46 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} ; \quad D_{.2}^R = 0.017 \cdot 10^{+7}/\text{sec}$$

$$D_{.4}^T = 0.42 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} ; \quad D_{.4}^R = 0.125 \cdot 10^{+7}/\text{sec}$$

$$D_{.6}^T = 0.56 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} ; \quad D_{.6}^R = 0.56 \cdot 10^{+7}/\text{sec}$$

Der untere Index an den Diffusionskonstanten gibt jeweils die gemeinsame Korrelationszeit in 10^{-7}sec an. Die mittlere translatorische Diffusionskonstante kommt sehr ähnlich für alle drei Fülle heraus, während die rotatorische Diffusionskonstante sehr stark mit der Korrelationszeit korreliert ist. Der Übersichtlichkeit ^{halber} sind die oben angegebenen Fehlerellipsoide in Abb.13a in einer dreidimensionalen Auftragung dargestellt. Der dort angedeutete dreidimensionale Kegel stellt das Parametergebiet dar, das befriedigende Anpassung an den gemessenen Linienbreitenverlauf ermöglicht. Immer natürlich unter der Voraussetzung gleicher Korrelationszeiten für Translation und Rotation. Diese Abbildung gibt somit das Gesamtergebnis der Linienbreitenanalyse wieder und gibt gleichzeitig die in dieser Arbeit erreichte Genauigkeit an.

In Abb.13b sind für einige ausgewählte Winkel die aus den drei Parametersätzen folgenden Energieverteilungen aufgetragen und zwar jeweils der $l=0$ -Term, der zu höheren Winkeln hin verschwindet, die Summe der höheren l -Terme, die durch Rotation und Translation beeinflusst wird, und die Summe der bei-

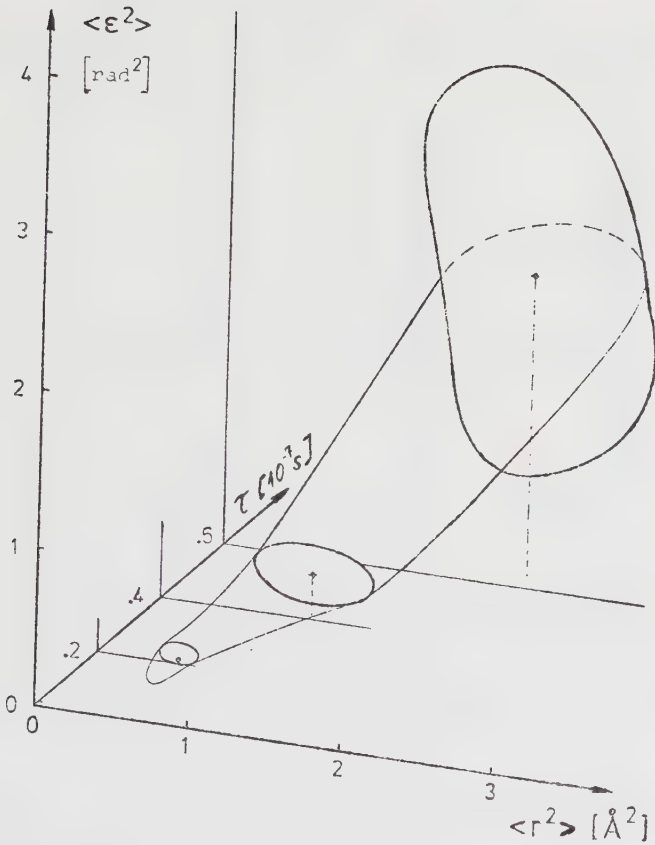


Abb.13a. Darstellung des Parameterbereichs innerhalb dessen der experimentelle Linienbreitenverlauf als Funktion des Streuwinkels (s.Abb.11) befriedigend angepaßt werden konnte.

$\tau = \tau_T = \tau_R$: gemeinsame Sprungzeit für Rotation und Translation
 $\langle \epsilon^2 \rangle$: mittlerer quadratischer Sprungwinkel
 $\langle r^2 \rangle$: mittlere quadratische Sprungweite

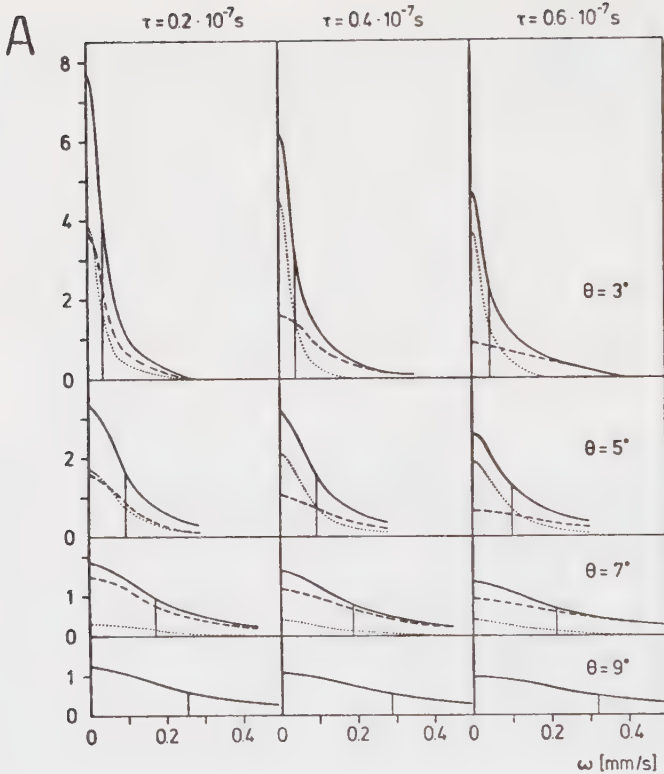


Abb.13b. Quasielastische Verbreiterungen für einige ausgewählte Streuwinkel. Die einzelnen Spalten werden durch jeweils einen Parametersatz ($\tau_T = \tau_R = \tau$, $\langle r^2 \rangle$, $\langle \xi^2 \rangle$) erzeugt. Die senkrechten Striche geben die Halbwertsbreiten an. Deren voller Verlauf ist in Abb.11 dargestellt.

- $l=0$ -Term, nur translatorisch verbreitert, stirbt oberhalb des Strukturmaximums aus.
- $l>0$ -Terme, Summenspektrum, Faltung aus rotatorischer und translatorischer Verbreiterung.
- Gesamtspektrum als Summe der beiden anderen, Flächen sind auf 1 normiert.

den Kurven als das berechnete Spektrum. Die Lorentzbreite dieses Summenspektrums wurde mit der experimentellen Lorentzbreite verglichen.

Temperaturabhängigkeit der Linienbreite

Abb.14 gibt Linienbreiten als Funktion der Temperatur an. Die obere Kurve ist eine Meßreihe, die am Strukturmaximum bei $\theta = 5.5^\circ$ erstellt wurde. Die andere wurde bei $\theta = 10^\circ$ gemessen. Dargestellt ist der Logarithmus der Linienbreiten geteilt durch K^2 als Funktion der inversen Temperatur, ein sogenannter Arrhenius-Plot. Es ergibt sich in guter Näherung ein Verhalten folgender Art

$$\Gamma(T, \theta) = \Gamma_0(\theta) \exp(-E_a/RT) \quad (4.3.1)$$

$R = 2 \text{ cal.mol.}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1} = \text{Gaskonstante}$

$T = \text{absolute Temperatur}$

$E_a = \text{Aktivierungsenergie}$

Die Aktivierungsenergie E_a ergibt sich zu

$$E_a = 12.5(5) \text{ kcal/mol.}$$

Wie aus Abb.11 zu sehen ist, ist am Strukturmaximum die Linienbreite zu annähernd 80% rein durch die Translation bestimmt, bei $\theta = 10^\circ$ ist der Anteil $\sim 50\%$ (.4-Kurve).

Die Ähnlichkeit der Steigungen der beiden Kurven kann als Hinweis darauf genommen werden, daß sehr ähnliche Aktivierungsenergien die translatorische und die rotatorische Diffusion treiben. Der Energieaufwand für einen translatorischen Sprung über eine bestimmte Entfernung ($\sim 1\text{\AA}$) ist sicher von sehr ähnlicher Größenordnung wie für eine Drehung des Moleküls um einen äquivalenten Winkel ($\sim 30^\circ$).

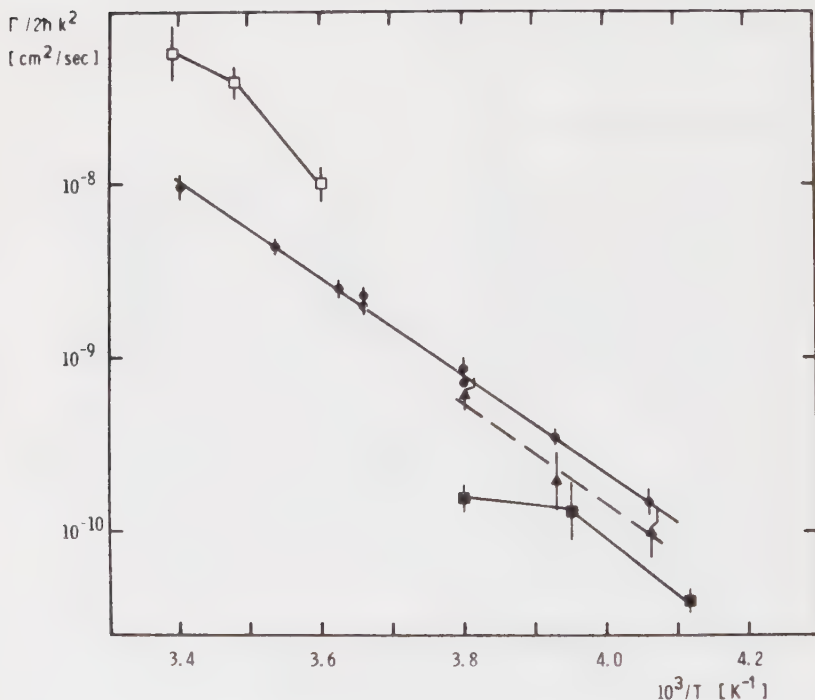


Abb.14. Quasielastische Verbreiterungen als Funktion der Temperatur.

Die Linienbreiten wurden hier als Diffusionskonstante $D = \Gamma / 2\hbar k^2$ aufgetragen um sie besser miteinander vergleichen zu können. Der Ansatz hat sonst nur seine Richtigkeit im Diffusionslimit reiner translatorischer Bewegung.

- $k=1.4 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\theta=5.5^\circ$ diese Arbeit
- ▲ $k=2.5 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\theta=10.0^\circ$ diese Arbeit
- $k=3.7 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\theta=14.5^\circ$ Champeney u. Woodhams⁽¹⁵⁾
- $k=1.4 \text{ \AA}^{-1}$ Alefeld et al.⁽²¹⁾ (Neutronenstreuung)

5. Vergleich mit anderen Experimenten

In der Literatur wird eine größere Anzahl von Experimenten beschrieben, die das dynamische Verhalten von Glyzerin messen. Hier sollen im folgenden nur solche Experimente diskutiert werden, die an chemisch reinem Glyzerin durchgeführt wurden. D.h. es werden Experimente außer acht gelassen, wie Mößbauerabsorption an kolloidalem ^{57}Fe in Glyzerin (19) oder Tracerdiffusion von radioaktiven Fremdpartikeln; um aus solchen Messungen Aussagen über das Wirtssystem zu gewinnen, muß einerseits die Kopplung zwischen Fremd- und Wirtssystem wie andererseits die Kopplung von Fremd- und Meßsystem bekannt sein. Die Schwierigkeit der Analyse verdoppelt sich.

Eine grobe Klassifizierung der hier zu diskutierenden Experimente kann man danach vornehmen, ob sie k -abhängig durchführbar sind oder nicht. Dabei sollte der k -Bereich über die relevanten Abstände in der Flüssigkeit, wie Molekülgröße und nächster Nachbarabstand variierbar sein. Das läßt für die k -abhängigen Methoden nur die Mößbauerstreuung und die Neutronenstreuung zu. Die Raman-Streuung muß auch zur zweiten Kategorie von Experimenten gezählt werden, da dort der maximale Impulsübertrag $k = 4\pi/\lambda \lesssim 10^{-3}\text{\AA}^{-1}$ ist, also die Methode nur langwellige Fluktuationen messen kann, oder, wie weiter unten beschrieben wird, auf die Reorientierung der einzelnen Moleküle im depolarisierten Teil des Spektrums sensitiv ist.

Die weiteren hier diskutierten Experimente bedienen sich der magnetischen (NMR), der quadrupolaren (NQR) und der dielektrischen Relaxation, um mikroskopische Fluktuationen im Glyzerin zu studieren.

Als einzige makroskopische Methode werden hier Ergebnisse der Pulse-gradient-NMR zitiert. Diese Methode scheint die einzige zu sein, die ohne Modellannahmen Daten über die translatorische Diffusion in molekularen Flüssigkeiten

liefert. Gemessen wird in diesem Fall die Änderung der Larmorpräzession eines Kernspins beim Diffundieren durch ein externes inhomogenes Magnetfeld. Der Kernspin wird dabei über Strecken verfolgt, die groß gegen die Sprungweiten sind, und er wird über Zeiten beobachtet, die lang gegen alle Korrelationszeiten sind. D.h. man mißt hier die translatorische Diffusionskonstante D_T .

In 5.1. werden die Ergebnisse der Mößbauerstreuung und Neutronenstreuung mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen und diskutiert. 5.2. schildert dann die Eigenschaften der K-unabhängigen Methoden, und in 5.3. werden dann die Ergebnisse dieser Methoden untereinander und mit denen dieser Arbeit verglichen.

5.1. k-abhängige Meßmethoden, Mößbauer- und Neutronenstreuung

5.1.a) Mößbauerstreuung

Es gibt nur zwei Arbeiten, die sich mit Mößbauerstreuung an Glycerin beschäftigt haben. Die erste ist 10 Jahre alt und stammt von Elliot et al. (20). Die andere ist von Champeney und Woodhams (15) und wurde 1968 durchgeführt. In beiden Fällen wurde mit der 14.4 keV Strahlung des ^{57}Fe -Isotops, die auch im hier geschilderten Experiment verwendet wurde, gearbeitet. Elliotts Ergebnisse weisen eine große statistische Ungenauigkeit auf, so daß darauf verzichtet wurde, sie hier mit zu verwerthen. Er stellt fest, daß er in seiner winkelabhängigen Meßreihe bei -12°C kein "de Gennes-narrowing" beobachten kann.

Champeney und Woodhams führten ihr Streuexperiment bei festem Streuwinkel $\theta = 14.5^{\circ}$ durch. Eine Meßreihe, die in Abb.10 mit eingetragen ist, gibt den f_m -Faktor als Funktion der Temperatur an. Der Verlauf ist sehr ähnlich dem in dieser Arbeit gemessenen. Eine Erklärung dieses Temperaturverhaltens wird auch von diesen Autoren nicht geliefert. In Abb.14 sind die von Champeney und Woodhams angegebenen Linienverbreiterungen bei diesem Streuwinkel eingetragen. Sie bestätigen den hier gemessenen Effekt der Sättigung der Verbreiterung bei großem Streuwinkel. Eine aus diesen drei Werten interpolierte Linienbreite bei -16.5°C ist in die k-abhängige Meßreihe in Abb.11 mit eingetragen worden. Sie paßt relativ gut in den dort angegebenen Verlauf.

5.1.b) Neutronenstreuung

Die Neutronenstreuung stellt die wesentlichste Konkurrenz-methode zur Mößbauerstreuung dar und ist ihr in ihrem breiten Anwendungsbereich überlegen. Ihr ist das gesamte Gebiet

der niederviskosen Flüssigkeiten zugänglich, wo die quasi-elastischen Verbreiterungen vergleichbar mit den thermischen Energien sind ($\sim 10^{-2}$ eV); man kann bei vielen Elementen durch geeignete Isotopenwahl den kohärenten oder inkohärenten Streuprozess überwiegen lassen, ohne die chemische Struktur der zu untersuchenden Systeme zu ändern; und man kann schließlich die Energieauflösung soweit steigern, daß sie in die Nähe der Mößbauerlinienbreiten kommt. Allerdings ist Isotopenreinheit oft nur mit sehr großem Aufwand an Kosten und Technologie zu erreichen, da die natürliche Häufigkeit der verlangten Isotope oft sehr klein ist. Die Steigerung der Energieauflösung findet ihre Grenze am endlichen Fluß der zur Verfügung stehenden Reaktoren und der Breite des Thermalisierungsspektrums. Die größte Energieauflösung wurde mit dem Rückstreu-spektrometer von Alefeld, Birr und Heidemann ⁽²¹⁾ erreicht. Sie konnten mit einer Energieauflösung von $0.6 \cdot 10^{-6}$ eV arbeiten, während die "übliche" Breite bei 10^{-4} eV liegt. Mit beiden Breiten liegen Messungen an flüssigem Glycerin vor. In beiden Fällen sind es inkohärente Streumessungen, da an normalem Glycerin gemessen wurde. Die Protonen haben einen gegenüber den Sauerstoff- und Kohlenstoffkernen sehr großen und fast vollständig inkohärenten Streuquerschnitt. Das bedeutet, daß keine Information über die Ortskorrelation der Protonen zu erhalten ist, d.h. es tritt kein Strukturmaximum auf. Das Streuspektrum ist eine additive Überlagerung der Streuintensitäten der einzelnen Protonen.

Das erste Experiment führte Larsson ⁽²²⁾ 1967 durch. Die Energieauflösung seiner Apparatur betrug $2 \cdot 10^{-4}$ eV. Der Temperaturbereich erstreckte sich von -7°C bis $+180^{\circ}\text{C}$, der Impulsübertragungsbereich von $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ bis $3.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Die von ihm gemessenen Verbreiterungen lagen alle im Bereich von 10^{-4} eV. Vergleicht man das mit den Ergebnissen der Mößbauerstreuung bei vergleichbaren Temperaturen und Winkeln, so ergibt sich eine Diskrepanz von annähernd drei

Größenordnungen.

Die mit der höheren Auflösung gemachten Messungen von Alefeld et al. (21) (Rückstreu-spektrometer), sind in Abb.14 mit eingetragen. Ihre Linienbreiten sind mit den hier gemessenen zu vergleichen, unterscheidet sie doch nur noch ein Faktor ~ 5 .

Dieser Faktor ist einerseits durch den Wassergehalt von 2% in ihrer Probe zu erklären, der nahezu eine Verdopplung der Diffusion bewirkt (er reduziert die Viskosität um die Hälfte, und es gilt in Näherung $D_T \sim 1/\eta$). Die verbleibende Diskrepanz (Faktor ~ 2.5) kann mit Vorsicht vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Mößbauerlinienbreite doch stark dem de Gennes-narrowing unterliegt, denn der Impulsübertrag, den Alefeld et al. benutzten, korrespondiert exakt zum Strukturmaximum ($k = 1.4\text{\AA}^{-1}$). Um das zu klären, wäre eine neue Messung mit dem Rückstreu-spektrometer bei größerem Impulsübertrag nötig; eine sicherlich lohnende Arbeit, da dadurch auch dem Problem der Orientierungskorrelation benachbarter Moleküle nähergerückt werden könnte, die im Strukturmaximum ihre größte Wirkung zeigen sollte und in der Neutronenstreuung völlig unsichtbar wäre.

Die Larsson-Daten passen sehr schlecht in das Bild dieser Messung und der Alefeld-Messung. Die einleuchtendste Erklärung ist das Beobachten einer von translatorischer und rotatorischer Diffusion unabhängigen, räumlich gebundenen Bewegung der Protonen. Die Gebundenheit der Bewegung erzeugt eine DWF-artige Zerlegung des Streuspektrums in quasielastische Anteile und davon getrennte inelastische Anteile. Räumlich ungebundene Bewegungsformen desselben Teilchens erzeugen eine Faltung im Streuspektrum (s. 2.5.). Die räumliche Gebundenheit ist deshalb nur dann eine starke Forderung, wenn alle Protonen an ihr teilnehmen. Die zusätzliche Bewegung überlagert sich in diesem Fall additiv als inelastische Intensität mit der Energie von 10^{-4} eV der quasielastischen Intensität.

Ist die inelastische Intensität größer als die quasielastische und sind ihre Energiebreiten deutlich unterschieden, dann mißt man mit niedriger Auflösung (10^{-4} eV) ungefähr die inelastische Breite, während man mit hoher Auflösung (10^{-7} eV) die quasielastische Breite feststellt (die inelastische Intensität wird als Untergrund gemessen). Die andere Möglichkeit wäre, daß nur ein Teil der Protonen, z.B. die Protonen der $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe, die zusätzliche Beweglichkeit besitzen. In diesem Fall müßte die Bewegung noch nicht einmal räumlich gebunden sein. Die Protonen können sich über Wasserstoff-Brückenbindungen austauschen und somit durch die ganze Probe wandern. Der Streuquerschnitt wäre dann zu zerlegen in den Teil der von fest gebundenen Protonen herrührt und den, der Austauschvorgängen unterliegt. Man hätte in diesem Fall drei Streuanteile, einen inelastischen und zwei diffusive oder quasielastische, wobei die Diffusion durch Austausch noch mit der Molekültranslation und Rotation faltet. Um diese möglichen Effekte messen zu können (sie sind der Mößbauerstreuung nicht zugänglich, da der Wasserstoff vernachlässigbar wenig zur Streuung beiträgt) ist in der gewünschten Neutronenstreuung eine sehr genaue Bestimmung der Intensitäten der einzelnen Frequenzkomponenten als Funktion des Winkels und der Temperatur von größter Bedeutung. Es wird sich allerdings unten die Vermutung ergeben (5.3.b), daß der Anteil der H-Brückensprünge zur Relaxation sowieso klein ist. Wie man aus den eben geschilderten Experimenten entnehmen kann, sind deren Daten momentan sehr schwer an die Mößbauerstreuendaten anzuschließen. Hier ist auf die zukünftige Entwicklung zu hoffen, um das sehr komplexe Bewegungsspektrum, das in flüssigem Glyzerin vorliegt, möglichst vollständig und in sich konsistent, darzustellen.

5.2. Andere Meßmethoden und deren Ergebnisse

5.2.a. Die Methodik der NMR und NQR für molekulare Flüssigkeiten

Die magnetische oder quadrupolare Relaxation von Kernspinsystemen, hier NMR bzw. NQR genannt, ist zum Studium der Dynamik molekularer Flüssigkeiten und speziell des Glycerins oft herangezogen worden. Hat man es bei der Streuung mit einer Phasenmodulation der Streuwelle durch die sich bewegenden Moleküle über Abstände des reziproken Impulsübertrages zu tun, die die Intensität und Linienbreite der gestreuten Strahlung festlegt, so wird die Kernspinrelaxation durch das von der Umgebung des betrachteten Kerns erzeugte Störfeld verursacht. Wegen der starken Abstandsabhängigkeit von magnetischer oder quadrupolarer Wechselwirkung wird die Relaxation im wesentlichen nur von dem am nächsten liegenden Kerndipolmoment (NMR) oder der am nächsten liegenden Ladungsverteilung (NQR) verursacht. Reine magnetische Relaxation kann man nur an Kernen mit Spin $1/2$ nachweisen, denn diese können kein Quadrupolmoment haben. Ist der Spin $>1/2$, dann ist die quadrupolare Wechselwirkung oft die dominierende (das gilt sicher für die hier betrachteten diamagnetischen Systeme, die kein permanentes magnetisches Hüllenmoment aufweisen). Die Vermessung der Relaxationsrate als Funktion der Frequenz entspricht der Messung eines Energieprofils bei einer Streumessung; dabei wäre der Impulsübertrag umgekehrt proportional dem minimalen Kern-Störzentrum-Abstand zu wählen. Hier ist aber noch ein wichtiger Unterschied zu bemerken. Ein translatorisches Driften beider Atome bei gleichbleibendem Abstand ändert nichts an der Relaxationsrate, da sich die Wechselwirkung nicht ändert. Im Falle der Streuung ist man dagegen auf jede Bewegung relativ zum Laborsystem sensitiv, während bei den beiden Relaxationsmethoden nur der distinct-Anteil ein-

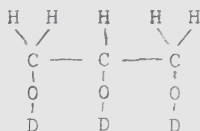
geht. Der Terminus 'distinct' bezieht sich dabei auf zwei unterschiedliche Kerne im eventuell gleichen Molekül. Die Fluktuation der Wechselwirkung liefert die Aussagen über das dynamische Verhalten der Flüssigkeitspartikel. Diese Fluktuation kann einmal durch eine Änderung des Abstandes zwischen relaxierendem Kern und Störzentrum entstehen, zum anderen kann eine Änderung der Richtung des Abstandes zur Relaxation führen.

Ist zum Beispiel ein Kern fest in ein Molekül eingebaut, und besitzt er ein Quadrupolmoment, so wird dieser Kern im wesentlichen durch den Feldgradienten relaxieren, der vom Molekül selbst erzeugt wird. Es findet nur eine intramolekulare Relaxation statt. Die Feldgradienten sind fest mit dem Molekül verbunden, so daß keine Abstandsfluktuation dieser Wechselwirkung stattfinden kann. Eine Fluktuation kann nur durch Rotation des Moleküls erfolgen. Diese Methode erlaubt damit direkt das rotatorische Verhalten der individuellen Moleküle zu studieren. Deutert man z.B. das Glycerin und vermißt die Deuteronen-Resonanz, so hat man den Fall der intramolekularen, quadrupolaren Relaxation (NQR). Den gleichen Effekt reiner intramolekularer Relaxation kann man auch durch das Vermessen der magnetischen ^{13}C -Relaxation erhalten. Die natürliche Häufigkeit von ^{13}C beträgt 1.1%, so daß man pro Glycerinmolekül sicher nur einen ^{13}C -Kern hat. Dieser Kern sitzt fest eingebaut im Molekül und wird daher nur durch die Wasserstoffkerne des Moleküls selbst beeinflusst. Man kann in diesem Fall sogar zwischen den beiden äußeren ($-\text{CH}_2\text{OH}$) und dem mittleren ($-\text{CHOH}$) Kohlenstoff unterscheiden, da ihre Resonanzfrequenzen durch eine etwas unterschiedliche Umgebung (chemical shift) verschieden sind (23).

Die ausgedehntesten Meßreihen am Glycerin wurden allerdings bisher durch Vermessung der Protonenrelaxation erhalten. Diese ist praktisch ganz durch die magnetische Proton-Proton-Wechselwirkung bestimmt. Die Protonen hängen außen am Molekül an. Sie werden jetzt in jedem Fall durch intermolekulare

Wechselwirkung beeinflusst, aber gleichzeitig auch durch intramolekulare Beiträge der eigenen Molekülprotonen, und es ist von großer Wichtigkeit, beide Beiträge unter Verwendung eines wohlbegründeten Modells zu trennen oder sie getrennt zu messen. Denn wie schon erwähnt, ist die intramolekulare Rate durch die Rotation allein beeinflusst, während die intermolekulare Rate durch Translation aber auch durch Rotation der Moleküle moduliert wird. Und Ziel dieser ganzen Experimente ist ja die separate Bestimmung dieser Bewegungsformen.

Ein experimentelles Verfahren, das die Trennung beider Raten erlaubt, ist die Isotopenverdünnungstechnik. Kintzinger und Zeidler⁽²⁴⁾ haben dieses Verfahren auf das Glycerin angewendet. Dabei wird die Protonenresonanz von $C_3H_5(OD)_3$ (Glycerin- d_3) in $C_3D_5(OD)_3$ (Glycerin- d_8) als Funktion der Konzentration von Glycerin- d_3 vermessen. Die Struktur der Moleküle sei so veranschaulicht:



Glycerin- d_3



Glycerin- d_8

Die CH_2 - und CH -Gruppen sind fest an das Molekül gebunden, während die OH - bzw. OD -Gruppen einem Austausch ihrer H - bzw. D -Atome mit anderen Molekülen unterliegen⁽²⁴⁾. Der Hauptbeitrag zur intramolekularen Relaxation stammt von den CH_2 -Gruppen (wegen des kleineren H - H -Abstandes), der CH -Beitrag ist klein dagegen, und der OH -Beitrag fällt aus, denn dort ist durch Deuteronen substituiert worden.

Das bedeutet andererseits für die intermolekulare Relaxation der Protonen, daß sie für das reine Glycerin- d_3 konstant kleiner herauskommt, als im Falle des voll protonierten Gly-

zerins: Es stehen auf den Nachbarmolekülen nicht 8, sondern nur 5 Protonen zur Störfelderzeugung zur Verfügung, und außerdem ist die Protonenrelaxation durch Austausch unterdrückt. Geht man von 100mol% Glycerin-d₃ zu einer geringeren Konzentration durch Verdünnen mit Glycerin-d₈ über, dann kann man den intermolekularen Kanal weiter versperren. Die Glycerin-d₃-Moleküle geraten immer mehr in eine Umgebung, die keine Protonen auf anderen Molekülen mehr aufweist. Eine Extrapolation auf 0mol% Glycerin-d₃ liefert gerade die intramolekulare Relaxationsrate von Glycerin-d₃.

5.2.b. Dielektrische Relaxation

Eine weitere Relaxationsmeßmethode beruht darauf, daß das Glycerinmolekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt. Dieses Moment ist fest mit dem Molekül verbunden und ändert somit seine Orientierung bei Drehungen des Moleküls. Das rotatorische Zeitverhalten dieses Moments spiegelt sich wider im Frequenzverhalten der komplexen Dielektrizitätskonstanten (Phasendrehung und Leistungsverlust in der Probe als Funktion der Frequenz sind die experimentellen Meßgrößen). Dieses Meßverfahren kann also Aussagen über die Orientierungskorrelation der einzelnen Moleküle liefern. Messungen dieser Art wurden von Cole und Davidson ⁽²⁵⁾ und von Littovitz und McDuffie ⁽²⁶⁾ (LMD) am Glycerin durchgeführt. Beide können ihre Frequenzdiagramme nicht durch einfache Lorentzkurven, oder anders ausgedrückt, durch einzelne Korrelationszeiten τ_1 (zur Definition von τ_1 s. weiter unten in Abschnitt 5.3.c.) beschreiben. Erst eine Verteilung von Korrelationszeiten mit dem höchsten Gewicht auf einer längsten Zeit τ_g und einer Verteilung zu kürzeren Zeiten bringt befriedigende Anpassungen. Die von Cole und Davidson vorgeschlagene Verteilung hat folgende Form

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \sin(\beta\pi) (\tau/(\tau_g - \tau))^{\beta} \quad \text{für } 0 < \tau \leq \tau_g$$

$$g(\tau) = 0 \quad \text{für } \tau > \tau_g \quad (5.2.1)$$

Der Mittelwert von τ ergibt sich zu

$$\bar{\tau} = \beta \tau_g \quad (5.2.2)$$

Obwohl es für diese Verteilungen keine voll befriedigende physikalische Erklärung gibt, und der Verteilungsparameter β sich zusätzlich als temperaturabhängig herausstellt, wird sie doch von fast allen Autoren, die rotatorische Korrelationszeiten angeben, zur besseren Anpassung ihrer Meßkurven benutzt.

5.2.c. Depolarisierte Raman-Streuung

Pinnow, Candu und Littovitz ⁽²⁷⁾ (PCL) analysierten die Streuung von Laserlicht an Glyzerin und zwar den depolarisierten Anteil der Streuung. Dieser Anteil kann energetisch nur durch Reorientierung der Moleküle beeinflusst werden. Das hat folgenden Grund:

Die elektronische Polarisierbarkeit a_{ik} des Glyzerinmoleküls hat Tensorcharakter, es gilt $\mu_i = \sum_k a_{ik} E_k$ ($i, k = x, y, z$; μ_i = i-Komponente des ind. Dipolmoments; E_i = i-Komponente des angelegten elektrischen Feldes der Laserwelle).

Die Richtung diese induz. Momentes bestimmt die Polarisation der gestreuten Strahlung. Da nun die a_{ik} von der Orientierung des Moleküls relativ zur Richtung des Erregerfeldes abhängen, und alle möglichen Molekülorientierungen vorkommen, läßt sich die gestreute Strahlung in zwei Anteile zerlegen.

Ist die Laserwelle in z-Richtung polarisiert bei einer Einfallrichtung entlang der x-Achse, und beobachtet man entlang der y-Achse, so mißt man einen teilpolarisierten Anteil der Streuung, der sich aus den z- und x-Komponenten der induzierten Momente ergibt. Die z-Polarisation setzt sich aus der isotropen und der winkelabhängigen Polarisierbarkeit zusammen, die x-Polarisation nur aus letzterer. Dieser Anteil wird also

durch Dichtefluktuationen und Orientierungsfluktuationen beeinflusst. Den vollständig depolarisierten Anteil mißt man, wenn man in z-Richtung beobachtet. Dieser Anteil entsteht durch die x- und y-Komponenten der induzierten Dipolmomente und mißt rein die winkelabhängige Polarisierbarkeit des Moleküls. Energetisch verbreitert wird dieser Anteil nur durch Drehbewegung der Moleküle. Die Linienbreiten werden, wie PCL zeigen, durch Γ_2 -Terme (s. Abschnitt 2.5.) oder durch Korrelationszeiten τ_{R2} bestimmt (s. Abschnitt 5.3.c.).

5.3. Vergleich der Ergebnisse der Meßmethoden aus Abschnitt 5.2. untereinander und mit denen der vorliegenden Arbeit

5.3.a. Das Material

Die Ergebnisse folgender Arbeiten sollen hier angegeben, untereinander verglichen und in Relation zu den Ergebnissen dieser Arbeit betrachtet werden.

NMR

Fiorito, Meister (FM) ⁽²⁸⁾	: Protonenrelaxation in Glycerin- p_8 , Translation
Noack, Preißing (NP) ⁽²⁹⁾	: Protonenrelaxation in Glycerin- p_8 , Translation
Burnett, Harmon (BH) ⁽³⁰⁾	: Protonenrelaxation in Glycerin- p_8 , Translation
Kintzinger, Zeidler (KinZ) ⁽²⁴⁾	: Protonenrelaxation, Isotopenverdünnungstechnik von Glycerin- d_3 in Glycerin- d_8 , Orientierung und Translation
Burnett, Roeder (BR) ⁽²³⁾	: ^{13}C -Relaxation, Orientierung

NQR

Drake, Meister (DM) ⁽³¹⁾	: Deuteronenrelaxation in Glycerin- d_8 , Orientierung
-------------------------------------	--

diel. Relaxation

Littovitz, McDuffie (LMD) ⁽²⁶⁾	: Orientierung
---	----------------

depol. Raman-Streuung

Pinnow, Candau, Littovitz (PCL) ⁽²⁷⁾	: Orientierung
---	----------------

Pulse-Gradient-MMR

Tomlinson (TOM)⁽³²⁾: Translation

Der Term Orientierung bzw. Translation gibt an, welcher Bewegungsmechanismus nach Analyse der Autoren den hauptsächlichsten Beitrag liefert.

5.3.b. Intra- und Interrate in der NMR

FM, NP und BH passen ihre Relaxationsdiagramme unter der Annahme an, daß die gemessenen Raten allein durch translatorische Bewegung der Moleküle erzeugt werden, also reine intermolekulare Relaxation vorliegt. Der intramolekulare Beitrag wird als vernachlässigbar angesehen. Die Begründung für die Vernachlässigung dieses Beitrags liegt zum Teil darin, daß das von den Autoren verwendete Torrey-Modell ⁽¹³⁾, das für translatorische Diffusion gilt, die gemessenen Relaxationsdiagramme sehr gut beschreibt. Ein Mitverarbeiten von rotatorischer Relaxation würde sogar die Anpassungen verschlechtern: falls der rotatorische Beitrag größer als 10% wäre, schätzten FM ab, würde die Torrey-Anpassung zusammenbrechen. Für diese Abschätzung zogen sie die NQR-Messungen der Rotation von DM zu Rate. Aus diesen Messungen schätzten sie einen Frequenzverlauf der intramolekularen Relaxation ab, der sehr verschieden von dem gemessenen war, woraus sie auf die Kleinheit dieses Anteils schlossen. Die Kleinheit des rotatorischen Anteils setzte andererseits voraus, daß der minimale intramolekulare Proton-Proton-Abstand größer als $1.9\text{\AA}$ ist. BH schlossen sich dieser Argumentation an.

Die Berechtigung dieses Ansatzes wird durch die nachfolgende Messung von KinZ sehr in Zweifel gezogen. Diese Autoren wendeten die in 5.2.a. geschilderte Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung von intra- und intermolekularer Relaxation an. Ihre Ergebnisse sollen hier denen von FM und NP gegenübergestellt werden. Dazu ist in Abb.15 für eine feste Temperatur von -10°C die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten aufgetragen. Die obere Kurve gibt die Ergebnisse von FM und NP wieder.

Darunter sind die Messungen von KinZ aufgetragen, und zwar die intermolekulare Rate, die intramolekulare (=Rotations-) Rate und die Summe beider Raten. Und wie man deutlich sieht, stimmt die Summe mit den FM- und NP-Werten gut überein, wo-

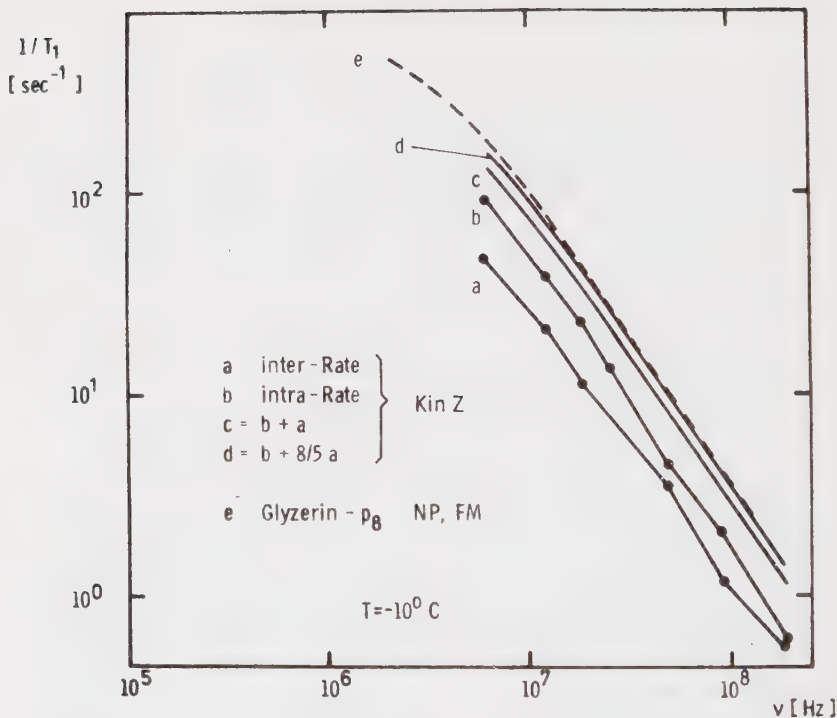


Abb. 15. Protonenrelaxation an reinem und partiell deuteriertem Glycerin als Funktion der Frequenz bei einer festen Temperatur.

Kurven a,b: Meßergebnisse von KinZ⁽²⁴⁾ (Isotopenverdünnungstechnik, partiell deuteriertes Glycerin).

Kurven c,d: Addition von intra- und (für Kurve d korrigierter) inter-Rate.

Kurve e: Meßergebnisse von NP⁽²⁹⁾ und FM⁽²³⁾ (reines Glycerin). Diese Autoren geben an, daß die gemessenen Raten nur durch intermolekulare Relaxation verursacht ist.

Die Übereinstimmung der Kurven d und e wird als Hinweis auf eine Fehlinterpretation hinsichtlich der Ratenverhältnisse bei reinem Glycerin durch NP und FM gewertet.

bei sogar der rotatorische Anteil überwiegt.

Daß die Summe konstant etwas kleiner herauskommt, ist im Sinne des vorher diskutierten Effektes der partiellen Deuterierung zu verstehen. Denn erhöht man die inter-Rate von Glycerin- d_3 um $8/5 = 1.6$, so hat man die Störfeldminderung durch die Verringerung der Protonenzahl herauskorrigiert (Kurve d in Abb.10). Die Übereinstimmung mit NP wird schon erstaunlich gut, obwohl der noch mögliche Relaxationskanal durch Protonenaustausch der drei OH-Gruppen nicht in Rechnung gesetzt wurde. Er scheint hiernach nur einen kleinen Beitrag zu liefern.

KinZ kommen noch zu dem weitergehenden Schluß, daß sie eine untere Grenze der intra-Raten messen, da das Frequenzintegral der $1/T_1$ -Raten kleiner gemessen wird als eine Berechnung unter Verwendung der intramolekularen Proton-Proton-Abstände ergibt. Sie zitieren ⁽³³⁾ einen minimalen Abstand für die CH_2 -Protonen von $1.77\text{\AA}$ (im Gegensatz zu dem Minimalabstand von $1.9\text{\AA}$, den FM fordern, um intramolekulare Relaxation zurückweisen zu können). KinZ erklären die zu kleine Fläche durch hochfrequente Beiträge zur Relaxation, also eine Art DWF, die sich nur als breitbandiger Untergrund oder durch Seitenbänder hoher Frequenz bemerkbar machen und nicht quantitativ erfaßt werden können. KinZ erwarten allerdings, daß sich diese Fläche nicht mit der Temperatur ändert und benutzen dies als Forderung in ihrer Auswertung. Sie lassen dafür den Cole-Davidson-Sprungzeitenverteilungsparameter β temperaturabhängig laufen und erhalten auch unterschiedliche β bei unterschiedlichen Temperaturen. Da für die Cole-Davidson-Verteilung nur schwer physikalische Gründe angeführt werden können, libratorisch/vibratorische Moden aber aus Energiegründen in der Flüssigkeit besetzt sein müssen, wäre hier eine Analyse des Einflusses der Protonenvibration auf die Fläche der $1/T_1$ -Kurve sicher von großem Interesse, könnte so doch eine weitere Korrelation zur quasielastischen Streuung hergestellt werden. Dort ist die Fläche der quasi-

elastischen Kurve ganz eindeutig durch das temperaturabhängige Schwankungsquadrat oszillatorischer Moden bestimmt.

KinZ versuchen, wie die oben zitierten Autoren FM, NP und BH ihre intermolekulare Rate mit dem Torrey-Modell anzupassen. Und das gelingt jetzt sehr schlecht im Gegensatz zu den drei anderen Experimenten. Der bestmögliche Fit führt zu einer von der vorliegenden Arbeit absolut nicht zu bestätigenden Aussage einer ziemlich kontinuierlichen Diffusion, also sehr kleinen Sprungweiten, wo doch die Mößbauerstreudaten Sprungweiten von $\sim 1\text{\AA}$ verlangen. Das Torrey-Modell vernachlässigt nun jeden Effekt von rotatorischer Bewegung auf die intermolekulare Relaxation, obwohl durch die Drehung eines Moleküls gegen das andere sicher eine Abstandsfluktuation und damit eine Feldfluktuation stattfindet, und damit ein dynamischer Relaxationsprozeß möglich wird. Die schlechte Anpassung bei KinZ kann möglicherweise als Bestätigung dieser Aussage gewertet werden.

Es ergibt sich das Bild, daß für hochviskose Systeme das Torrey-Modell nicht mehr alle Aspekte der Bewegung, die durch Protonen-NMR erfaßt werden, ausreichend zu beschreiben scheint.

5.3.c. Ergebnisse bezüglich der rotatorischen Bewegung

Abb.16 faßt die von den verschiedenen Autoren gemessenen rotatorischen Korrelationszeiten τ_R zusammen. Da alle Autoren die Cole-Davidson-Verteilung der Sprungzeiten benutzten und damit die bessere Anpassung erhielten, ist $\bar{\tau}_{R,1}$ als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen.

Wie in Abschnitt 2.2. dargestellt wurde, kann man den Reorientierungsprozeß, also die Orientierungskorrelationsfunktion G_R eines Moleküls in einer Drehimpulsentwicklung darstellen. Die Ankopplung an das Meßfeld, also die elektro-

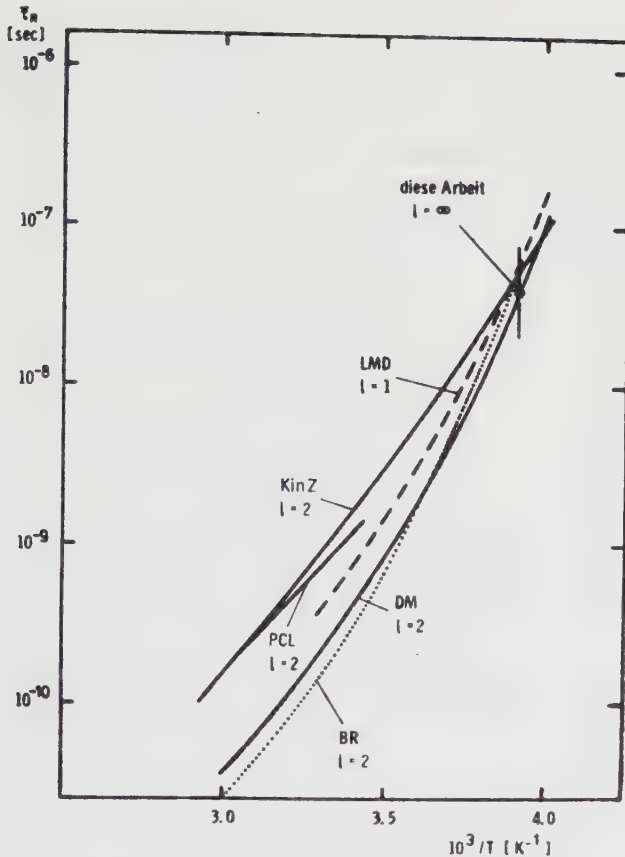


Abb.16. Vergleich der rotatorischen Korrelationszeiten als Funktion der Temperatur aus verschiedene Meßmethoden.

KinZ, BR : NMR

DM : NQR

LMD : dielektrische Relaxation

PCL : depolarisierte Ramanstreuung

$l=1$ oder $l=2$ gibt an zu welcher Orientierungskorrelationsfunktion die jeweilige Meßmethode korrespondiert.

magnetische Strahlung, lieferte eine Entwicklung des totalen Wirkungsquerschnitts nach den Betragsquadraten des Drehimpulses, die die quasielastischen Verbreiterungen pro Entwicklungsglied festlegten (s. 2.5.3), während die Intensität jedes Gliedes durch den Formfaktor des Moleküls, gebildet mit den sphärischen Besselfunktionen $j_1(kr)$, bestimmt wird. Analoge Betrachtungen ⁽³⁴⁾ für die hier geschilderten Meßverfahren führen zu folgenden Bedingungen:

- i. NMR, NQR, Ramanstreuung sind beschreibbar durch Korrelationsfunktionen der
Ordnung l=2
- ii. dielektrische Relaxation ist beschreibbar durch Korrelationsfunktionen der
Ordnung l=1

Der Zeitterm in Formel (2.2.35) lautete

$$e^{-t \cdot \frac{1(1+1)D^R}{1+1(1+1)D^R \tau_{R,1}}} = e^{-\frac{t}{\tau_{R,1}}}$$

Dabei ist die effektive Korrelationszeit $\tau_{R,1}$ pro l-Komponente eingeführt:

$$\tau_{R,1} = \frac{1+1(1+1)D^R \tau_R}{1(1+1)D^R} = \tau_R \cdot \frac{1+1(1+1)\frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}}{1(1+1)\frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}} \quad (5.2.2)$$

In Abb.16 sind die jeweiligen $\tau_{R,1}$, $\tau_{R,2}$ bzw. $\tau_{R,\infty} = \tau_R$ (für die Mößbauerstreuung) aufgetragen, Das Verhältnis von $\tau_{R,1}$ zu $\tau_{R,2}$ ist in der Literatur immer benutzt worden um festzustellen, ob die Rotation diffusions- oder sprungartig abläuft.

$$\frac{\tau_{R,1}}{\tau_{R,2}} = 3 \cdot \frac{1+2\frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}}{1+6\frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{6}} \quad (5.2.3)$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow & 3.0 \quad \text{für } \langle \epsilon^2 \rangle \rightarrow 0 && (\text{Diffusionslimit}) \\ \longrightarrow & 1.58 \quad \text{für } \langle \epsilon^2 \rangle = 2.47 \quad (90^\circ) && (\text{intermediate}) \\ \longrightarrow & 1.0 \quad \text{für } \langle \epsilon^2 \rangle \rightarrow \infty && (\text{Sprunglimit}) \end{aligned}$$

Für den Fall der Mößbauerstreuung ist das Gewicht der einzelnen $\tau_{R,1}$ -Beiträge aus der Abb.12 oder der Abb.13 zu entnehmen.

Wie man sieht, sollten die Korrelationszeiten aus der dielektrischen Relaxation stets größer oder höchstens gleich denen aus der NMR, der NQR oder der Ramanstreuung sein.

$\tau_{R,\infty} = \tau_R$ sollte die kürzeste Zeit ergeben.

Wie Abb.16 zeigt, macht der Vergleich der einzelnen Meßmethoden wieder große Schwierigkeiten. Eine deutliche Diskrepanz ergibt sich zwischen den Kurven von PCL (depol. Ramanstreuung) und KinZ (NMR an Glyzerin- d_3) einerseits und der Kurve von DM (NQR an Glyzerin- d_8) andererseits. Alle drei Verfahren sind auf $l=2$ sensitiv und sollten gleich Korrelationszeiten liefern. DM messen aber deutlich kürzere Zeiten. Dieser Effekt wird mit steigender Temperatur immer ausgeprägter.

Das kann bedeuten, daß die NQR noch auf andere Freiheitsgrade sensitiv ist als NMR und Ramanstreuung. Ein zusätzlicher Relaxationskanal steht der NQR über die Wasserstoffbrückenbindungen der COD-Gruppen offen. Dieser Kanal ist bei den Messungen von KinZ durch die partielle Deuterierung versperrt. Weiterhin unterscheidet diese beiden Messungen, daß DM nur bei einer festen Frequenz (5MHz) messen, während KinZ gut die $1/T_1(\omega)$ -Kurve austasten (s. Abb.15). Und hier muß auf die NMR-Messung am ^{13}C von BR hingewiesen werden.

Diese Autoren maßen auch bei nur einer festen Frequenz (25MHz) und passen ihre Relaxationsratenkurve mit einem anisotropen Diffusionsmodell an (s. Abschnitt 2.2., Formeln (2.2.24) bis (2.2.29)). Sie erhalten drei verschiedene Diffusionskonstanten, deren Verhältnis 1:5:200 beträgt. Für die größte Diffusionskonstante erhalten sie

$$D^{R1} = 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-2.41 \text{ kcal/mol}}{R(T-T_g)}} \text{ sec}^{-1}$$

$$T_g = 180\text{K} = \text{Glasübergangstemperatur}$$

Dieser Ansatz für die Aktivierungsenergie nimmt ein Aussterben der Rotation am Glasübergangspunkt an.

Da BR ihre Relaxationsraten mit einem Diffusionsmodell anpassen, nahmen sie also Sprungweiten $\langle \epsilon^2 \rangle$ und Korrelationszeiten τ_R als klein an, so daß (5.2.2) lautet

$$\tau_{R,1} = 1 / (1 + D^R) \quad \text{Diffusionslimit} \quad (5.2.3)$$

und somit in ihrem Fall

$$\tau_{R,2} = 1/6 D^{R1}$$

Dieser τ -Verlauf ist in Abb.16 angegeben. Die Übereinstimmung mit DM ist sehr auffällig.

Sie ist vor allem auch unter dem Aspekt auffällig, daß BR hier bewußt auf die Verwendung einer Cole-Davidson-Verteilung der Sprungzeiten verzichtet haben und dafür mit der anisotropen Diffusionsverteilung ihre Daten angepaßt haben. Dieser Methode ist insofern der Vorzug zu geben, da sie physikalisch besser begründbar ist. Beide Messungen, also die von DM und BR, weisen aber das prinzipielle Manko auf, daß die Relaxation nur bei einer Frequenz gemessen wurde. In der Mößbauerstreuung würde das bedeuten, daß man nur bei

einer festen Dopplerverschiebung messen würde. Das komplizierte Temperaturverhalten der quasielastischen Fläche, das im Moment durch kein Modell zu erfassen ist, würde die Aussagekraft einer solchen "Mößbauerrelaxationsratenkurve" auf Null reduzieren. Die Kopplungskonstanten, im Fall der Mößbauerstreuung die Atomformfaktoren, sind in komplizierter Weise temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit, verursacht durch hochfrequente Moden, wird nach Kenntnis des Verfassers in keinem der hier besprochenen Relaxationsverfahren berücksichtigt.

KinZ wiesen auf den Flächendefekt hin und nehmen an, daß er durch hochfrequente Moden verursacht sein könnte, erzwingen dann aber wieder Flächenkonstanz unter Verwendung der Cole-Davidson-Verteilung.

KinZ haben noch zusätzlich bei 6MHz NQR-Messungen an den Deuteronen des Glyzerin- d_3 durchgeführt.

Sie verwenden ihre Rotationsergebnisse, um die Kopplungskonstante für die Quadrupolwechselwirkung zu bestimmen. Diese ergibt sich jetzt als temperaturabhängig. Und zwar ändert sie sich von 120kHz bei 50°C auf 200kHz bei -10°C, d.h. sie steigt mit sinkender Temperatur. DM nehmen eine temperatur-unabhängige Kopplungskonstante von 158kHz zur Anpassung ihrer Daten bei Verwendung der Cole-Davidson-Verteilung. Bei Verwendung einer anderen Verteilung ergab sich eine andere Kopplungskonstante, was die Schwierigkeit verdeutlicht, diese Größen zuverlässig zu bestimmen, eine Schwierigkeit, die bei Streuexperimenten mit Neutronen oder Mößbauerstrahlung nicht auftritt.

Nimmt man einmal an, daß die Verwendung der Cole-Davidson-Verteilung keinen gravierenden Fehler in der Bestimmung der Breiten der frequenzabhängigen Relaxationsraten bei KinZ verursacht, dann läßt sich die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante sehr gut, wenn hier auch nur qualitativ, mit der Wirkung hochfrequenter Moden erklären. Diese Vibrationen oder Librationen erzeugen ein

Schwankungsquadrat für das Störfeldzentrum. Dieses Schwankungsquadrat hat eine Temperaturabhängigkeit von der Art, wie sie in Abb. 10 angegeben ist; das heißt, mit steigender Temperatur nimmt es zu. Diese Ortsverschmierung, deren Frequenz weit oberhalb der Larmorfrequenz liegt, hat nun keinen Einfluß auf den Frequenzgang der Relaxation, kann aber sehr wohl zu einer Verminderung der Kopplungskonstanten führen, da ein gewisser Ausmittelungsprozeß des statischen Feldes stattfindet. Die Stärke dieser Ausmittelung wächst in Näherung voraussichtlich mit dem Verhältnis des Schwankungsquadrats zum Quadrat des Abstandes zwischen relaxierendem Kern und Störzentrum.

Diese Reduktion des Quadrupolfeldes mit steigender Temperatur ist ein bekannter Effekt in nichtkubischen Einkristallen, wo man sie als Reduktion der Quadrupolaufspaltung der Hyperfein-Spektren beobachtet^(35,36).

DM und BR (für die NMR muß die Wirkung des Schwankungsquadrats ähnlich sein wie in der NQR) nehmen temperaturunabhängige Kopplungskonstanten an. Das kann dann bedeuten, daß sie bei höheren Temperaturen die, wegen der in "Wahrheit" reduzierten Kopplungskonstante, niedrigere Relaxationsrate einer zu kurzen Korrelationszeit zuschreiben. Ein quantitative Analyse dieser Möglichkeit kann hier allerdings nicht geliefert werden. Im Prinzip wären NMR und NQR dann aber geeignet, bei Kenntnis der richtigen diffusiven Korrelationszeiten atomare Schwankungsquadrate ganz spezieller Atome in der flüssigen Phase zu bestimmen. Für den Zweck dieser Arbeit soll nur darauf hingewiesen werden, daß zumindest qualitativ die Diskrepanz zwischen den Messungen von K_{inZ} und DM und BR mit der Wirkung hochfrequenter Vibrationen erklärt werden kann. Dabei wurde angenommen, daß K_{inZ} die relevanteren Korrelationszeiten aufgrund ihres breiten gemessenen Frequenzspektrums angeben.

Die dielektrischen Relaxationsdaten passen dann gar nicht mehr in das Bild. Die LMD-Messungen korrespondieren zu $l=1$, und die Korrelationszeiten sollten somit länger oder höch-

stens gleich den NMR-, NQR- oder Raman-Werten sein. Bei LMD wird allerdings auch schon die Wirkung hochfrequenter Moden vermutet.

In Abb.16 ist auch die rotatorische Korrelationszeit τ_R , die sich aus dieser Arbeit ergab, mit eingetragen. Sie wurde allerdings bei einer Temperatur ermittelt, bei der alle diskutierten Messungen keine großen Unterschiede aufweisen. Nimmt man das als Hinweis darauf, daß die Existenz hochfrequenter Moden bei dieser Temperatur keine große Wirkung auf die Meßergebnisse mehr hat, dann folgt aus der guten Übereinstimmung mit dem Wert aus dieser Arbeit, daß die Rotation durch Sprungwinkel beschrieben werden muß, wie sie auch schon unabhängig aus der Linienbreitenanalyse in Abschnitt 4.3. ermittelt wurden. Denn berechnet man aus den dort angegebenen Zeiten und Winkeln z.B. die τ_{R2} -Zeiten, so erhält man

$$\left. \begin{array}{l} \tau_R = .2 \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad , \quad \tau_{R2} = (5.0 \begin{smallmatrix} +\infty \\ -2.8 \end{smallmatrix}) 10^{-7} \text{ sec} \\ \tau_R = .4 \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad , \quad \tau_{R2} = (1.7 \begin{smallmatrix} +1.5 \\ -0.5 \end{smallmatrix}) 10^{-7} \text{ sec} \\ \tau_R = .6 \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad , \quad \tau_{R2} = (0.9 \begin{smallmatrix} +0.5 \\ -0.1 \end{smallmatrix}) 10^{-7} \text{ sec} \end{array} \right\} \text{s. Abb. 16}$$

Die τ_{R2} -Werte liegen generell etwas höher, als sie von den Autoren angegeben werden. Aber deutlich fällt nur die kürzeste Zeit $\tau_R = 0.2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ mit der zugehörigen τ_{R2} -Zeit heraus. Daraus läßt sich nun wieder folgern, daß beim Vergleich dieses Experimentes mit den NMR- und NQR-Messungen der Fehlerkegel der Abb.13a zu längeren Korrelationszeiten zu verkürzen ist. Das verstärkt auch gleichzeitig das Gewicht der Sprungwinkel oberhalb 30° , wie es schon bei der Linienbreitenanalyse festgestellt wurde.

5.3.d. Ergebnisse bezüglich der translatorischen Bewegung

Abb.17 faßt die translatorischen Diffusionskonstanten D^T zusammen, wie sie aus NMR-Messungen und aus einer Messung nach der Pulse-Gradient-Methode von Tomlinson (TOM) ermittelt wurden.

Die Schwierigkeiten, die der Verfasser bei der Interpretation der NMR-Daten sieht, wurden schon am Anfang dieses Abschnittes dargestellt. Wie man aus der Abb.17 sieht, stimmen die mit dem Torrey-Modell ermittelten Diffusionskonstanten sehr gut mit den Daten überein, die nach der Pulse-Gradient-Methode bestimmt wurden. Die Daten von BH bestätigen außerdem die Annahme von Tomlinson, der das Arrhenius-Verhalten der Diffusion auf den Glasübergangspunkt bezog. Eine Extrapolation der Tomlinson-Daten unter Zugrundelegung folgender Beziehung

$$D^T = D_O^T \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_g - T_g}}$$

$$D_O^T = 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E_a = 2.4 \text{ kcal/mol}$$

$$T_g = 180 \text{ K}$$

beschreibt sehr genau die BH-Kurve. Bei diesen Temperaturen hat Tomlinson nicht gemessen. Die Ergebnisse von FM sind diesen Verläufen sehr ähnlich, während der Wert aus dieser Arbeit einen Faktor 2 bis 5 zu groß herauskommt. FM und BH berechnen noch zusätzlich Sprunglängen und Sprungzeiten. Das Torrey-Modell verknüpft die gemessene Korrelationszeit τ_t , also die inverse Linienbreite der frequenzabhängigen Relaxationsratenkurve, mit den Längen $\langle r^2 \rangle$ und Zeiten τ_T in einer Weise, die sehr ähnlich den Ausdrücken für die quasielastische Linienbreite im Sprungdiffusionsmodell ist (s. Formel (2.3.8) und (2.5.2))

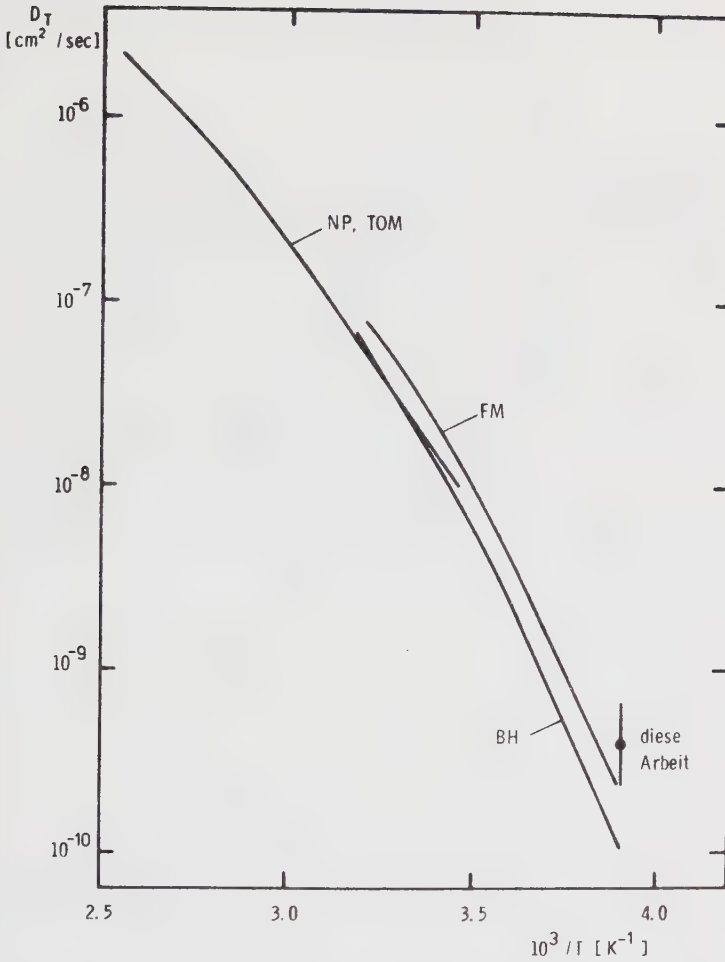


Abb.17. Translatorische Diffusionskonstanten als Funktion der Temperatur.

FM,NP,BH : NMR

TOM : Pulse-Gradient-NMR

$$\tau_t = \tau_T \left(\frac{\dot{\phi}}{5} \frac{d^2}{\langle r^2 \rangle} + \frac{1}{2} \right)$$

d = nächster Proton-Proton-Abstand.

Die so gewonnenen Korrelationszeiten τ_T sind in Abb.18 dargestellt. Aus dem Unterschied zwischen dem auch dargestellten τ_t -Verlauf von FM errechneten die Autoren eine temperaturabhängige Sprungweite $\langle r^2 \rangle = 0.16 \text{ \AA}^2$, während BH eine Sprungweite von ca. $2 \text{ \AA}^2$ abschätzen. Die aus dieser Arbeit ermittelte Sprungweite von $1 \text{ \AA}^2$ stellt sich fast als Mittelwert dieser Angaben dar, so wie auch die Korrelationszeit in. Abb.18 zwischen deren Angaben liegt.

Eine Aussage, die deren Ergebnisse in Relation zum Ergebnis dieser Arbeit setzt, kann hier nicht gemacht werden. Dazu ist nach Meinung des Verfassers eine Neukalkulierung der Messungen nötig, die die Separation von intra- und intermolekularer Relaxation berücksichtigt und außerdem die Effekte hochfrequenter Moden in Rechnung setzt.

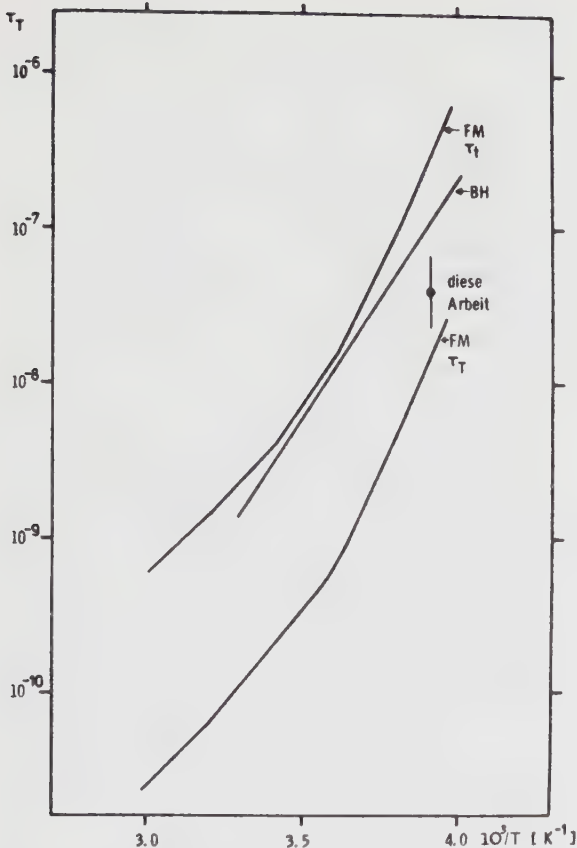


Abb.18. Translatorische Korrelationszeiten als Funktion der Temperatur.

FM, BH : NMR

Die oberste Kurve stellt die gemessene Korrelationszeit von FM dar. Diese Daten entsprechen reziproken Linienbreiten in einem Streuexperiment. Aus der Kenntnis der Dipol-Dipol-Abstände wurde daraus im Rahmen des Torrey-Modells die translatorische Sprungzeit ermittelt (unterste Kurve).

6. Literaturverzeichnis

1. VAN HOVE, L., Phys.Rev., 95, 249 (1954)
2. SEARS, V.S., Canadian J. of Phys., 44, 1299 (1966)
3. VINEYARD, G.H., Phys.Rev., 110, 999 (1958)
4. IVANOV, E.N., Soviet Phys.JETP, 18, 1041 (1964)
5. EGELSTAFF, P.A., J.Chem.Phys., 53, 2590 (1970)
6. ASHCROFT, N.W. und LEKNER, J., Phys.Rev., 145, 83 (1966)
7. International Tables for X-Ray Crystallography,
The Kynoch Press, Birmingham, Engl. (1952)
8. HARP, G.D. und BERNE, B.J., Phys.Rev.A, 2, 975 (1970)
9. VAN KONINGSVELD, H., Recueil, 87, 243 (1968)
10. DE GENNES, P.G., Physica, 25, 825 (1959)
11. ROSE, M.E., Elementary Theory of Angular Momentum,
Wiley, New York (1957)
12. SHIMIZU, H., J.Chem.Phys., 43, 2453 (1965)
13. TORREY, H., Phys.Rev., 92, 962 (1953)
14. WEGENER, H., Der Mössbauereffekt, Bibliogr. Inst.,
Mannheim (1966)
15. CHAMPENEY, D.C. und WOODHAMS, F.W.D., J.Phys.B, 1, 620 (1968)
16. CHAMPENEY, D.C. und DEAN, G.W., J.Phys.C, 8, 1276 (1975)
17. NEWMANN, A.A., Glycerol, Morgan-Grampian, London (1968)
18. WANG, C.H. und WRIGHT, R.B., J.Chem.Phys., 55, 1617 (1971)
19. JENSEN, J.H., Phys.kondens.Materie, 13, 273 (1971)
20. ELLIOTT, J.A., HALL, H.E. und BUNBURY, D.St.P.,
Proc.Phys.Soc., 89, 595 (1966)
21. ALEFELD, B., BIRR, M. und HEIDEMANN, A.,
Naturwissenschaften, 56, 410 (1969)
22. LARSSON, K.E., Phys.Rev., 167, 171 (1968)
23. BURNETT, L.J. und ROEDER, S.B.W.,
J.Chem.Phys., 60, 2420 (1974)
24. KINTZINGER, J.P. und ZEIDLER, M.D.,
Ber.Dtsch.Physik.Ges., 77, 98 (1973)

25. DAVIDSON, D.W. und COLE, R.H.,
J.Chem.Phys., 19, 1984 (1951)
26. LITOVITZ, T.A. und McDUFFIE, Jr., G.E.,
J.Chem.Phys., 39, 729 (1963)
27. PINNOW, D.A., CANDAU, S.J. und LITIVITZ, T.A.,
J.Chem.Phys., 49, 347 (1968)
28. FIORITO, R.B. und MEISTER, R.,
J.Chem.Phys., 56, 4605 (1972)
29. PREISSING, G., NOACK, F., KOSFELD, R. und GROSS, B.,
Z.Phys., 246, 84 (1971)
30. BURNETT, L.J. und HARMON, J.F.,
J.Chem.Phys., 57, 1293 (1972)
31. DRAKE, P.W. und MEISTER, R.,
J.Chem.Phys., 54, 3046 (1971)
32. TOMLINSON, D.J., Molecular Phys., 25, 735 (1972)
33. EASTIENSEN, O., Acta chem. scand., 3, 415 (1949)
34. ABRAHAM, A., The Principles of Nuclear Magnetism,
Oxford U.P., Oxford (1961)
35. QUITMANN, D., NISHIYAMA, K. und RIEGEL, D.,
Proc.18.Ampere Congress, 2, 349 (1974)
36. HEUBES, P. et al. Proc.Int.Conf.Hyperfine Interactions,
Uppsala 1974, 200 (1974)

Diese Arbeit wurde am Institut für Atom- und Festkörperphysik (WE 1A) des Fachbereichs Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die sehr interessierte Betreuung bei der Durchführung der Experimente möchte ich Prof. Dr. D. Quitmann besonders danken.

Für viele anregende Diskussionen danke ich Herrn Ass.Prof. Dr. M.v.Hartrott und Herrn M.Elwenspoek.

Ich danke Frau Sedatis für die Anfertigung der Abbildungen und Frau Kline für das Schreiben des Manuskripts.

LEBENS LAUF

Name : Manfred Soltwisch

Geburtstag, -ort: 19.12.1943, Rheda

September 1950

- Juni 1958 : Besuch der Grundschule in Dallgow (DDR)

Oktober 1958

- September 1963: Besuch der Oberschule wissenschaftlichen
Zweiges (Robert-Blum-Schule) in
Berlin-Schöneberg

September 1963 : Reifeprüfung

Oktober 1963

- Dezember 1969 : Studium der Physik an der
Freien Universität Berlin

November 1966 : Diplom-Vorprüfung

April 1968

- Dezember 1969 : Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut
der MPG in Berlin-Dahlem (Röntgenogra-
phische Kristallstrukturanalyse von
Bis-Cyclooctatetraen-Titan)

Dezember 1969 : Diplom-Hauptprüfung

Januar 1970 : Beginn der Arbeit für die vorliegende
Dissertation

März 1970

- April 1971 : Tätigkeit als wissenschaftlicher
Assistent (TZA) der WE 1A des Fach-
bereichs Physik der FUB

Mai 1971 : Beginn der Tätigkeit als wissenschaft-
licher Angestellter der WE 1A des Fach-
bereichs Physik der FUB

